

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-252624

(43)Date of publication of application : 10.09.2003

---

(51)Int.Cl.

C01G 23/04

H01L 31/04

H01M 14/00

---

(21)Application number : 2002-052107

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.2002

(72)Inventor : TSUKAHARA JIRO

---

## (54) METHOD OF PRODUCING TITANIUM OXIDE PARTICLE AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of producing titanium oxide particles to be used for a color sensitized photoelectric conversion element, and to provide the photoelectric conversion element.

**SOLUTION:** In the method of producing the titanium oxide particles niobium or tantalum is used as a dopant. In the photoelectric conversion element, the titanium oxide particles produced with this method is used as semiconductor particles for a photosensitive layer.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of titanium oxide particles which are the methods of producing titanium oxide particles, and are characterized by adding niobium or tantalum as a dopant.

[Claim 2]An optoelectric transducer which is an optoelectric transducer which has a photosensitive layer containing a semiconductor particulate to which coloring matter stuck, and a conductive substrate, and is characterized by using titanium oxide particles produced by a method according to claim 1 as said semiconductor particulate.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the titanium oxide particles used as a photosensitive semiconductor particulate, and the dye sensitizing optoelectric transducer using this titanium oxide particle.

[0002]

[Description of the Prior Art]The optoelectric transducer is used for various kinds of photosensors, the copying machine, the optical power plant, etc. There are what used metal, a thing using a semiconductor, a thing using an organic color or coloring matter, a thing that combined these, etc. in an optoelectric transducer, and various methods are put in practical use. Here, titanium oxide is known as an n-type semiconductor, and it is widely used for the photocatalyst etc. by receiving light etc. using the characteristic which emits electrons. It inquires also as a material of an optoelectric transducer using the characteristic which is a photosensitive semiconductor.

[0003]A U.S. Pat. No. 4927721 item, said 4684537 No., said 5084365 No., To said 5350644 No., said 5463057 No., said 5525440 No., No. world JP,98,B / 50393, JP,7-249790,A, and Patent Publication Heisei No. 504521 [ ten to ]. The material and production technology for producing the optoelectric transducer (it abbreviates to a "dye sensitizing optoelectric transducer" hereafter) and this using the semiconductor particulate which carried out sensitization with coloring matter are indicated. Since the advantage of a dye sensitizing optoelectric transducer can be used without refining cheap oxide semiconductors, such as a titanium dioxide, to a high grade, it is at the point which can be manufactured comparatively cheaply.

[0004]A sol-gel method is usually preferably used for production of titanium oxide particles. A sol-gel method is a particle synthetic method widely learned in the field concerned, for example, is indicated in detail to chemistry OBU MATERIARUZU of burn sides, the 10th volume, No. 9, 2419-2425 pages, etc. As an example which applied the titanium oxide particles produced with the sol-gel method to the dye sensitizing optoelectric transducer, a report of BARUBE and others of a journal OBU American ceramic society, the 80th volume, No. 12, and a 3157-3171 pages (1997) statement is mentioned. However, such an optoelectric transducer always had high conversion efficiency about no produced elements, and still much more improvement in conversion efficiency was desired.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the optoelectric transducer excellent in the manufacturing method of titanium oxide particles used for a dye sensitizing optoelectric transducer, and the conversion efficiency using this titanium oxide particle.

[0006]

[Means for Solving the Problem]In view of the above-mentioned purpose, wholeheartedly, as a result of research, a short-circuit current increased by following (1) - (6), and this invention persons discovered that a dye sensitizing optoelectric transducer excellent in conversion efficiency was obtained, and thought out to this invention.

(1) A manufacturing method of titanium oxide particles adding niobium or tantalum as a dopant.

(2) A manufacturing method of titanium oxide particles of (1) which is a manufacturing method of titanium oxide particles by hydrolysis of a titanium alkoxide, and is characterized by adding a dopant by making a compound of niobium or tantalum act in the case of hydrolysis.

(3) A manufacturing method of titanium oxide particles of (2), wherein a compound of niobium or tantalum is an alkoxide of niobium or tantalum.

(4) A manufacturing method of titanium oxide particles of (2) - (4) using amine as a hydrolysis catalyst of a titanium alkoxide.

(5) A manufacturing method of titanium oxide particles of (2) - (5) including a process of heating a mixture containing a complex formed of a titanium oxide precursor and/or a titanium oxide precursor, and a ligand, and water at 150-300 °C within a pressure vessel.

(6) A manufacturing method of titanium oxide particles of (5) using halogenation titanium or alt.titanate as a titanium oxide precursor.

(7) An optoelectric transducer using titanium oxide particles which are optoelectric transducers which have a photosensitive layer containing a semiconductor particulate to which coloring matter stuck, and a conductive substrate, and were produced by a method of (1) - (6) by photosensitive layer containing the above-mentioned semiconductor particulate.

[0007]

[Embodiment of the Invention][1] As for the method of producing the producing method titanium oxide particles of dopant addition titanium oxide particles, a flame part solution, a hydrolysis method, etc. are known. In order to produce as a dopant niobium or the titanium oxide particles which carried out tantalum addition, which above-mentioned method may be applied, but the hydrolysis method which is easy to control reaction velocity is most suitable. A hydrolysis method is a method of it also being called a sol-gel method and making a titanium oxide precursor reacting to water by the liquid phase. Usually, the mixing process of (1) titanium-oxide precursor and water, (2) heating processes, and (3) tail end processes are comprised. When compounding the titanium oxide which added niobium or tantalum with the hydrolysis method (dope), it is preferred to add the compound of niobium or tantalum in a mixing process or a heating process.

[0008](1) The mixing process titanium oxide precursor of a titanium oxide precursor and water is what produces titanium oxide by hydrolysis, For example, halogenation titanium (titanium trichloride, titanium tetrachloride, etc.), alt.titanate (alt.titanic acid methyl, alt.titanic acid ethyl, alt.titanic acid isopropyl, alt.titanic acid butyl, etc.), etc. are mentioned. Alt.titanate is [ especially among these ] preferred. these precursors precede hydrolysis -- various kinds of ligands (for example, an acetylacetone.) Aminoethanol, diethanolamine, triethanolamine, ethylenediamine, other amine, pyridinecarboxylic acid, tartaric acid, oxalic acid, lactic acid, glycolic acid, other hydroxycarboxylic acid, etc. may be added, and a complex may be formed. Generally, the hydrolysis rate of a complex is slow, and since it tends to incorporate a dopant, it is preferred. It is preferred to add amines, such as aminoethanol, diethanolamine, triethanolamine, and ethylenediamine, especially.

[0009]The mixing method of the complex and water which were formed of the titanium oxide precursor and/or the titanium oxide precursor, and the ligand does not have restriction in particular. For example, the method of trickling underwater the complex formed of the method, titanium oxide precursor and/or titanium oxide precursor which add underwater the complex formed of the titanium oxide precursor and/or the titanium oxide precursor, and the ligand at a stretch, and the ligand, etc. are common. In addition, the method of sealing hermetically in the container which sealed the nonaqueous solution containing the complex formed of the titanium oxide precursor and/or the titanium oxide precursor, and the ligand, and supplying moisture from the gaseous phase may be used. The method of adding a titanium oxide precursor into the solution containing the above-mentioned ligand is also preferred. Although the temperature in particular in the case of mixing is not restricted, it is usually 5-50 °C.

[0010]The manufacturing method of the titanium oxide particles of this invention adds the compound of niobium or tantalum for the purpose of dopant addition in a mixing process or the heating process mentioned later. As a desirable example of the compound of niobium or tantalum, The alkoxides (for example, a methoxide, ethoxide, isopropoxide, butoxide, etc.) of the

halogenide of niobium or tantalum, niobium (for example, niobium chloride, a niobium bromide, a tantalum chloride, and tantalum bromide etc.), or tantalum, etc. are mentioned. Among these [ especially ], the alkoxide of niobium or tantalum is preferred. The addition of the compound of niobium or tantalum is 0.001-20-mol % to all the titanium, and is 0.01-2-mol % preferably. After mixing with the complex formed of the titanium oxide precursor and/or the titanium oxide precursor, and the ligand beforehand, it may add underwater, and the compound of niobium or tantalum may be added underwater independently. When adding independently, the compound of niobium or tantalum may be added ahead of a titanium oxide precursor and/or a titanium oxide precursor, and the complex formed of the ligand, or it may add later.

[0011](2) Heat the mixture obtained by the heating process above-mentioned mixing process at the temperature of 60-300 \*\*, and hydrolyze. Cooking temperature is 60-90 \*\* preferably 50-100 \*\*, when carrying out by ordinary pressure, and when carrying out with high voltage, it is 150-300 \*\* preferably 100-400 \*\*. It is also preferred to combine ordinary pressure heating and high voltage heating. In this case, usually high voltage heating is performed after ordinary pressure heating as an order. Cooking time is usually 1 to 60 hours, and is 3 to 48 hours preferably. When combining ordinary pressure heating and high voltage heating, ordinary pressure cooking time is 1 to 8 hours preferably for 30 minutes - 12 hours, and high voltage cooking time is 3 to 36 hours preferably for 1 to 48 hours. In the case of heating, the additive agent for promotion of a reaction or control may be added. As an example of such an additive agent, acid (for example, acetic acid, sulfuric acid, nitric acid, etc.), alkali (for example, sodium hydroxide, a potassium hydrate, ammonia, trimethylamine, tetramethylammonium hydroxide, etc.), or the above-mentioned ligand is mentioned. The above-mentioned niobium or the compound of tantalum may be added by this heating process.

[0012] Pressure vessels (for example, the autoclave made from titanium, autoclave made from stainless steel, autoclave made from stainless steel of the product [ wall ] made from Teflon (registered trademark), etc.) are used for high voltage heating. That [ autoclave s ] to which the agitating device is attached is preferred.

[0013] The dispersion liquid of titanium oxide particles are obtained by a heating process. The particle diameter of titanium oxide particles changes with kinds, quantity, etc. of cooking temperature, cooking time, and an additive agent, and mean particle diameter is usually 5 - 50 nm.

[0014] The method of distributing, while grinding the dispersion liquid or the colloidal solution prepared with the above-mentioned sol-gel method etc. as an example of the method of producing the dispersion liquid of titanium oxide particles using the method of using as it is, the method of mashing with a mortar, and a mill, etc. are mentioned.

[0015] The carrier fluid used for the dispersion liquid of titanium oxide particles may be water or various organic solvents (methanol, ethanol, isopropyl alcohol, dichloromethane, acetone, acetonitrile, ethyl acetate, etc.). When distributing, polymer like a polyethylene glycol, a surface-active agent, acid, a chelating agent, etc. may be used as a distributed auxiliary agent if needed. Since the semiconductor particle layer which can adjust the viscosity of dispersion liquid and does not separate easily due to changing the molecular weight of a polyethylene glycol can be formed, it is preferred to add a polyethylene glycol.

[0016](3) Condense or replace [ solvent ] the post-processing above-mentioned titanium oxide dispersion liquid. According to the purpose of use, a water dispersion, a moisture powder paste, organic solvent dispersion liquid, an organic solvent distribution paste, etc. are prepared eventually in the end of dried powder. The methods of concentration include settlement or the method by the decantation after centrifugal separation, the method by decompression distilling off of water, etc. The method of solvent substitution has the common method of repeating centrifugal separation, a decantation, and solvent addition. various kinds of polymer (for example, a polystyrene sulfonate salt.) as a thickener for obtaining a paste Polysaccharide, gelatin, various kinds of low molecule thickeners, etc. (citronellol, Nellore, a terpeneol, etc.), such as polyacrylic acid and its salt, polyethylene oxide, polypropylene oxide, and polyacrylamide, are preferred.

[0017] The content of titanium oxide in a water dispersion, a moisture powder paste, organic

solvent dispersion liquid, an organic solvent distribution paste, etc. is one to 40 mass %, and its 5 - 30 mass % is preferred.

[0018][2] The optoelectric transducer of optoelectric-transducer this invention, The titanium oxide particles 21 which laminated the conductive layer 10, the under coat 60, the photosensitive layer 20, the charge transport layer 30, and the counter electrode conductive layer 40 in this order, and carried out sensitization of the photosensitive layer 20 with the coloring matter 22 as preferably shown in drawing 1, It constitutes from the charge transporting material 23 which permeated the opening between the titanium oxide particles 21. The charge transporting material 23 in the photosensitive layer 20 is usually the same as the material used for the charge transport layer 30. In order to give intensity to an optoelectric transducer, the substrate 50 may be formed as a ground of the conductive layer 10 and/or the counter electrode conductive layer 40. In this invention, the layer which consists the layer which consists of the conductive layer 10 and the substrate 50 formed arbitrarily of a "conductive substrate", the counter electrode conductive layer 40, and the substrate 50 formed arbitrarily is called a "counter electrode."

[0019]In this invention, the photosensitive layer 20 comprises several layers from which light scattering nature differs. The conductive layers 10, the counter electrode conductive layers 40, and the substrates 50 in drawing 1 may be the transparent conductive layer 10a, the transparent counter electrode conductive layer 40a, and the transparent substrate 50a, respectively. In order to do electric work (power generation) among such optoelectric transducers, the thing linked to external load is a photoelectric cell, and it is the photosensor which was made for the purpose of sensing of optical information. What the charge transporting material 23 calls a photoelectrochemical cell especially the thing that mainly consists of ion transport material among photoelectric cells, and makes power generation by sunlight a key objective is called a solar cell.

[0020](A) A conductive substrate conductive substrate consists of the monolayer of (1) conductive layer or (2) conductive layers, and two-layer [ of a substrate ]. If the conductive layer that intensity and sealing performance are fully maintained is used, a substrate is not necessarily required. In the case of (1), as a material of a conductive layer, what sufficient intensity is obtained like metal as a conductive layer, and has conductivity is used. In the case of (2), the substrate which has a conductive layer which is from a conducting agent on a photosensitive layer side can be used as a conductive substrate. As an example of a desirable conducting agent, metal, carbon (platinum, gold, silver, copper, aluminum, rhodium, indium, etc.), or conductive metallic oxide (what doped fluoride to an indium tin multiple oxide and the tin oxide) is mentioned. As for the thickness of a conductive layer, about 0.02-10 micrometers is preferred.

[0021]The surface resistance of a conductive substrate is so preferred that it is low. This surface resistance is below 100ohms / \*\* preferably, and is below 40ohms / \*\* more preferably. Although there is no restriction in particular in the minimum of surface resistance, they are usually 0.1ohm / \*\* grade.

[0022]As for a conductive substrate, when irradiating with light from the conductive substrate side, it is preferred that it is substantially transparent. That it is transparent means substantially that the transmissivity of light is not less than 10%, it is preferred that it is not less than 50%, and especially not less than 70% is preferred.

[0023]What formed the transparent conductive layer which consists of conductive metallic oxide in the surface of the transparent substrate which consists of glass, a plastic, etc. by spreading, vacuum evaporation, etc. as a transparent conductive base material is preferred. The electrically conductive glass which laminated the conductive layer which consists of diacid-ized tin which doped fluoride especially on the transparent substrate which consists of a soda lime float glass is preferred at low cost. In order to obtain a flexible optoelectric transducer and solar cell by low cost, it is good to use for a transparent polymer film what provided the conductive layer. As a material of a transparent polymer film, a tetraacetyl cellulose (TAC), Polyethylene terephthalate (PET), polyethylenenaphthalate (PEN), Syndiotactic poly sterene (SPS), a polyphenylene sulfide (PPS), Polycarbonate (PC), polyarylate (PAr), polysulfone (PSF),

polyester sulfone (PES), polyether imide (PEI), cyclic polyolefin, bromine-ized phenoxy, etc. are mentioned. As for the coverage of conductive metallic oxide, in order to secure sufficient transparency, it is preferred to consider it as per [ 0.01-100g ] substrate 1m<sup>2</sup> of glass or a plastic.

[0024]It is preferred to use a metal lead in order to lower resistance of a transparent conductive base material. As for a metal lead, it is preferred to consist of metal, such as aluminum, copper, silver, gold, platinum, and nickel, and especially consisting of aluminum or silver is preferred. It is preferred to install a metal lead by vacuum evaporation, sputtering, etc. on a transparent substrate, and to provide on it the tin oxide which doped fluoride, or the transparent conductive layer which consists of ITO films. After providing a transparent conductive layer in a transparent substrate, it is also preferred to install a metal lead on a transparent conductive layer. The fall of the incident light quantity by metal lead installation may be 1 to 5% more preferably less than 10%.

[0025](B) In a photosensitive layer photosensitive layer, titanium oxide particles act as what is called a photo conductor, absorb light, perform charge separation, and produce an electron and an electron hole. In the titanium oxide particles which carried out dye sensitizing, generating of optical absorption, the electron by this, and an electron hole takes place mainly in coloring matter, and titanium oxide particles bear the role which receives and transmits this electron. Titanium oxide is an n-type semiconductor which a conductor electron serves as a carrier under optical pumping, and gives anode current.

[0026]The optoelectric transducer of this invention using the titanium oxide particles which doped niobium or tantalum has a large short-circuit current, and its conversion efficiency is high. Although the cause is not clear, at least, since the titanium oxide particles of this invention contain a pentavalent dopant (niobium or tantalum), they are presumed to be what has high carrier density, and it is thought that relation is between carrier density and a short-circuit current. More than 30 mass % of the content of the titanium oxide particles of this invention to the whole titanium oxide to be used is preferred, and more than its 60 mass % is more preferred.

[0027](1) When forming the semiconductor particle layer which consists of the above-mentioned titanium oxide particles on a semiconductor particle layer conductive substrate, it is common to use the method of applying the dispersion liquid or the colloidal solution containing titanium oxide particles on a conductive substrate. When the physical properties of the dispersion liquid or the colloidal solution containing fertilization of an optoelectric transducer and titanium oxide particles, the flexibility of a conductive substrate, etc. are taken into consideration, it is comparatively desirable to use the wet film production method. As the wet film production method, the applying method and print processes are typical.

[0028]As an example of a desirable coating method, as an application system, the roller method, A dip method etc. as a meter ring system The air knife method, the braid method, etc., Application and the wire bar method currently indicated by JP,58-4589,B as that where a meter ring is made at identical parts, The slide hopper method of a statement, the extrusion method, the curtain method, etc. are mentioned to a U.S. Pat. No. 2681294 item, said 2761419 No., the 2761791 No., etc. Spin method and a spray method are also preferred as a general aviation. As a wet printing method, letterpress, offset, and the three major print processes of photogravure are begun, and an intaglio, a rubber plate, screen-stencil, etc. are preferred. According to liquid viscosity or wet thickness, the film production method may be chosen from these.

[0029]The semiconductor particle layer can carry out multilayer spreading of the titanium oxide particulate dispersion liquid in which not only a monolayer but particle diameter differs, or can also carry out multilayer spreading of the layer containing the titanium oxide particles (or a different binder, an additive agent, etc.) of a different kind. Multilayer spreading is effective also when thickness runs short by spreading once.

[0030]The viscosity of the dispersion liquid of a semiconductor particulate is greatly influenced with additive agents, such as a kind of semiconductor particulate, dispersibility and a use solvent kind, a surface-active agent, and a binder. When dispersion liquid are hyperviscosity (for example, 0.01 - 500Poise), it is preferred to use the extrusion method, the cast method, or

screen printing. When it is hypoviscosity (for example, 0.1 or less Poise), in order to form a uniform film, it is preferred to use the slide hopper method, the wire bar method, or spin method. When there is to some extent much coverage, even if it is hypoviscosity, spreading by the extrusion method is possible. Thus, what is necessary is just to choose the film production method suitably according to the viscosity of dispersion liquid, coverage, a base material, spreading speed, etc.

[0031]A semiconductor particle layer is not limited to a monolayer, but can carry out multilayer spreading of the dispersion liquid of titanium oxide particles with which particle diameter is different, or can also carry out multilayer spreading of the layer containing the titanium oxide particles (or a different binder, an additive agent, etc.) from which a kind differs. Also when thickness is insufficient, multilayer spreading is effective at one-time spreading. The extrusion method and the slide hopper method are suitable for multilayer spreading. When carrying out multilayer spreading, a multilayer may be applied simultaneously, and two coats may be given one by one about ten times from several times. When giving two coats one by one, screen printing can also be used preferably.

[0032]Since the support pigment quantity per unit project area increases, the capturing rate of light becomes high so that the thickness (it is the same as the thickness of a photosensitive layer) of a semiconductor particle layer generally becomes thick, but since the generated diffusion length of electron increases, the loss by electric charge recombination also becomes large. Therefore, the desirable thickness of a semiconductor particle layer is 0.1-100 micrometers. When using the optoelectric transducer of this invention for a solar cell, 1-30 micrometers of thickness of a semiconductor particle layer are 2-25 micrometers more preferably. 0.5-400 g of coverage of the titanium oxide particles per 1 m of conductive substrate <sup>2</sup> is 5-100g more preferably.

[0033]Heat-treating is preferred, in order to raise adhesion with film strength or a conductive substrate while contacting titanium oxide particles electronically after applying titanium oxide particles on a conductive substrate. The cooking temperature in heat-treatment is 40-700 \*\* preferably, and is 100-600 \*\* more preferably. Cooking time is 10 minutes - about 10 hours. When using the low substrate of the melting point or softening temperature like a polymer film, high temperature processing is not preferred in order to cause degradation of a substrate. It is preferred to heat-treat at low temperature as much as possible also from a viewpoint of cost. If it heat-treats under existence of a small titanium oxide particle of 5 nm or less, mineral acid, etc., low temperature-ization of cooking temperature will be attained.

[0034]In order to increase the surface area of titanium oxide particles after heat-treatment, or to raise the purity near the titanium oxide particle and to raise the electron injection efficiency from coloring matter to titanium oxide particles, Electrochemical plating treatment using chemical-plating processing, titanium trichloride solution, etc. using a titanium tetrachloride aqueous solution etc. which are indicated in the U.S. Pat. No. 5084365 item may be performed.

[0035]As for a semiconductor particle layer, it is preferred to have large surface area so that much coloring matter can be adsorbed. As for the surface area in the state where the semiconductor particle layer was applied on the conductive substrate, it is preferred that they are 10 or more times to a project area, and it is more preferred that they are 100 or more times. Although this maximum does not have restriction in particular, they are usually about 1000 times.

[0036](2) The sensitizing dye used for a coloring matter photosensitive layer will not be limited, especially if it has an absorption feature in a visible range or a near-infrared region and sensitization of the semiconductor can be carried out, but metal complex coloring matter, methine coloring matter, porphyrin system coloring matter, and phthalocyanine system coloring matter can use it preferably, and especially its metal complex coloring matter is especially preferred. Porphyrins, such as phthalocyanine, naphthalocyanine, metal phthalocyanines, metal naphthalocyanine, tetraphenylporphyrin, and tetraaza porphyrin, metalloporphyrins, those derivatives, etc. can be used. The coloring matter used for dye laser can be used in this invention. In order to make the wavelength band of photoelectric conversion large as much as possible and to raise conversion efficiency, two or more kinds of coloring matter can be used



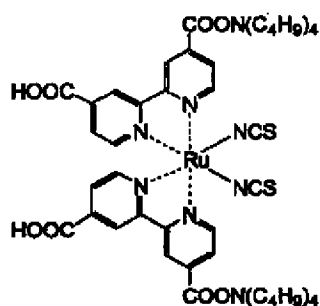
together. In this case, the coloring matter used together so that it may double with the target wavelength band and intensity distribution of a light source, and its rate can be chosen. [0037]As for coloring matter, it is preferred to have the suitable bond groups (interlocking group) which has adsorption capability to the surface of titanium oxide particles. As an example of desirable bond groups, - COOH group, - OH radical, a -SO<sub>2</sub>H basis, -The chelation group which has pi conductivity like an acidic group like a P(O) (OH)<sub>2</sub> group and a -OP(O) (OH)<sub>2</sub> group and oxime, dioxime, hydroxyquinoline, salicylate, and an alpha-ketoeno rate is mentioned. - COOH group, a -P(O) (OH)<sub>2</sub> group, and especially a -OP(O) (OH)<sub>2</sub> group are especially preferred. Such bond groups may form the alkaline metal etc. and the salt, and may form inner salt. If an acidic group is contained like [ in case a methine chain forms a squarylium ring and a crocodile NIUMU ring ] in the case of poly methine coloring matter, it will be good also considering this portion as bond groups. Hereafter, the desirable sensitizing dye used for a photosensitive layer is explained concretely.

[0038](a) As for the metal atom of the metal complex coloring matter used by metal-complex-coloring-matter this invention, it is preferred that it is ruthenium Ru. As an example of ruthenium complex coloring matter, a U.S. Pat. No. 4927721 item, said 4684537 No., The thing of a statement is mentioned to said 5084365 No., said 5350644 No., said 5463057 No., said 5525440 No., JP,7-249790,A, Patent Publication Heisei No. 504512 [ ten to ], WO 98/No. 50393, JP,2000-26487,A, etc. As an example of desirable metal complex coloring matter, the thing of a statement is mentioned to the paragraph numbers 0051-0057 of JP,2001-320068,A. As most typical metal complex coloring matter, following D-1 and D-2 are mentioned.

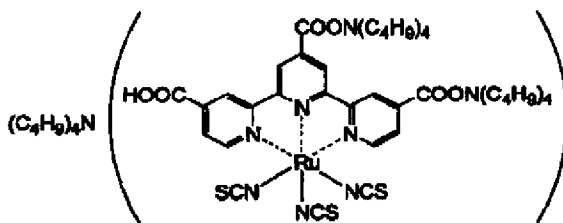
[0039]

[Formula 1]

D-1



D-2



[0040](b) methine coloring matter -- desirable methine coloring matter is poly methine coloring matter, such as cyanine dye, merocyanine dye, and SUKUWARIRIUMU coloring matter. As an example of desirable poly methine coloring matter, the coloring matter of a statement is mentioned to JP,11-35836,A, 11-158395, 11-163378, 11-214730, 11-214731, European patent No. 892411, and the 911841 No. About the synthetic method of these poly methine coloring matter. F.M Harmer (F. M. Hamer) work "heterocyclic party \*\*\*\*\* - Cyanine Dyes and Related Compounds (Heterocyclic Compounds - Cyanine.) Dyes and Related Compounds" and John Willie and Suns (John Wiley & Sons). New York, London (1964 annual publications), Day em Sturmer (D. M. Sturmer) work "heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry (Heterocyclic Compounds -.) Specialtopics in Heterocyclic Chemistry", Chapter 18, Section 14, the 482nd to 515 pages, and John Willie and Suns (John Wiley & Sons).New York,

London (1977 annual publications), "ROZZU chemistry OBU carbon party UNZU (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)", 2nd. Ed., vol. IV, part B, Chapter 15, the 369th to 422 pages, An ERUSEBIA science public company ink (Elsevier Science Publishing Company Inc.) company, New York (1977 \*\*), the British patent No. 1,077,611, Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, the 40th volume, No. 3, and 253-258 pages, It is indicated to Dyes and Pigments, the 21st volume, 227-234 pages, these cited documents, etc.

[0041](3) When making coloring matter stick to adsorption titanium oxide particles of coloring matter to titanium oxide particles, a method of immersing a conductive substrate which has the often dry semiconductor particle layer into a solution of coloring matter, or a method of applying a solution of coloring matter to a semiconductor particle layer can be used. In the case of a former method, dip coating, a dip method, the roller method, the air knife method, etc. are available. When using dip coating, adsorption of coloring matter may be performed at a room temperature, and it may carry out by carrying out heating flowing back as indicated to JP,7-249790,A. In the case of a latter method, the wire bar method, the slide hopper method, the extrusion method, the curtain method, spin method, a spray method, etc. can be used. By the ink jet method etc., coloring matter can be applied in the shape of a picture, and this picture itself can also be used as an optoelectric transducer.

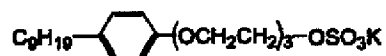
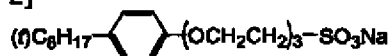
[0042]a solvent used for a solution (adsorption liquid) of coloring matter -- desirable -- alcohols (methanol.) nitril (acetonitrile.), such as ethanol, t-butanol, and benzyl alcohol Nitromethanes, such as propionitrile and 3-methoxy propionitrile, halogenated hydrocarbon (dichloromethane, a dichloroethane, and chloroform.) Ether, such as chlorobenzene (diethylether, tetrahydrofuran, etc.), dimethyl sulfoxide and amide (N,N-dimethylformamide.) N-methyl pyrrolidone, such as N,N-dimethyl acetamido, 1,3-dimethylimidazolidinone, 3-methyl oxazolidinone, ester species (ethyl acetate, butyl acetate, etc.), They are carbonic ester, ketone (diethyl carbonate, ethylene carbonate, propylene carbonate, etc.), hydrocarbon (acetone, 2-butanone, cyclohexanone, etc.) (hexane, petroleum ether, benzene, toluene, etc.), or these mixed solvents.

[0043]As for the amount of adsorption of coloring matter, it is preferred to be referred to as per [ an unit area ( $1 \text{ m}^2$ ) / 0.01 ] - 100mmol of a semiconductor particle layer. As for the amount of adsorption to titanium oxide particles of coloring matter, it is preferred that they are per [ titanium oxide particle 1g / 0.01 ] - 1mmol. The sensitization effect of titanium oxide particles is fully acquired by considering it as the amount of adsorption of such coloring matter. If there is too little amount of adsorption of coloring matter, the sensitization effect will become insufficient, coloring matter which will not have adhered to a semiconductor if there is too much amount of adsorption of coloring matter floats, and the sensitization effect decreases. In order to increase the amount of adsorption of coloring matter, it is preferred to heat-treat titanium oxide particles before adsorption. In order to avoid that water sticks to the titanium oxide particle surface, it is preferred to adsorb coloring matter quickly [ while temperature of a semiconductor particle layer is 60-150 \*\* ], without returning to ordinary temperature after heat-treatment.

[0044]In order to reduce interactions, such as condensation between coloring matter, a colorless compound with character as a surface-active agent may be added in coloring matter adsorption liquid, and coadsorption may be carried out to titanium oxide particles. As an example of such a colorless compound, steroid compounds (cholic acid, deoxycholic acid, chenodeoxycholic acid, taurodeoxycholic acid, etc.) which have a carboxyl group and a sulfonic group, and the following sulfonates are mentioned.

[0045]

[Formula 2]



[0046]As for unadsorbed coloring matter, it is preferred after an adsorption process that washing removes promptly. It is preferred to perform washing using acetonitrile, an organic solvent like an alcohols solvent, etc. all over a wet cleaning tank.

[0047]After adsorbing coloring matter, the surface of titanium oxide particles may be processed using amines, quarternary ammonium salt, the ureide compound that has at least one ureido group, the silyl compound which has at least one silyl group, alkali metal salt, alkaline earth metal salt, etc. Pyridine, 4-t-butylpyridine, polyvinyl pyridine, etc. are mentioned as an example of desirable amines. Tetrabutylammonium iodide, tetrahexyl ammonium iodide, etc. are mentioned as an example of desirable quarternary ammonium salt. These may be dissolved and used for an organic solvent and, in the case of a fluid, it may use as it is.

[0048](C) A charge transport layer charge transport layer contains the charge transporting material which has the function to supplement the oxidant of coloring matter with an electron. Even if the charge transporting material used by this invention is a charge transporting material in which (i) ion is concerned, it may be a charge transporting material in which carrier movement in a (ii) solid is concerned. (i) As a charge transporting material in which ion is concerned, The fused salt electrolyte constituent containing a oxidation reduction counter ion, the solution which the ion of the redox couple dissolved (electrolysis solution), What is called a gel electrolyte constituent, a solid electrolyte constituent, etc. with which the gel of the polymer matrix was impregnated in the solution of the redox couple are mentioned, and an electron transport material, an electron hole (hole) transported material, etc. are mentioned as a charge transporting material in which carrier movement of (ii) solid Naka is concerned. Two or more these charge transporting materials may be used together. It is preferred to use a fused salt electrolyte constituent or a gel electrolyte constituent for a charge transport layer in this invention.

[0049](1) A fused salt electrolyte constituent fused salt electrolyte constituent contains fused salt. As for a fused salt electrolyte constituent, it is preferred that it is a fluid at ordinary temperature. It is an electrolyte of whether fused salt which is the main ingredients is liquefied in a room temperature, and a low melting point, as the general example -- WO 95/No. 18456, JP,8-259543,A, electrochemistry, the 65th volume, No. 11, and 923 pages (1997) etc. -- pyridinium salt of a statement, imidazolium salt, a triazolium salt, etc. are mentioned. As for the melting point of fused salt, it is preferred that it is 50 °C or less, and it is preferred that it is especially 25 °C or less. An example of fused salt is indicated in detail to the paragraph numbers 0066-0082 of JP,2001-320068,A.

[0050]Fused salt may be used alone, or two or more sorts may use it, mixing. Alkali metal salt, such as LiI, NaI, KI, LiBF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>COOLi, CF<sub>3</sub>COONa, LiSCN, and NaSCN, can also be used together. As for an addition of alkali metal salt, it is preferred that it is below 2 mass % to the whole constituent, and below its 1 mass % is still more preferred. It is preferred that more than 50 mol % of an anion contained in a fused salt electrolyte constituent is iodide ions.

[0051]Usually, a fused salt electrolyte constituent contains iodine. As for content of iodine, it is preferred that it is 0.1 to 20 mass % to the whole fused salt electrolyte constituent, and it is more preferred that it is 0.5 to 5 mass %.

[0052]A low thing of the volatility of a fused salt electrolyte constituent is preferred, and it is preferred that a solvent is not included. As for an addition of a solvent, even when adding a solvent, it is preferred to stop below to 30 mass % to the whole fused salt electrolyte constituent. A fused salt electrolyte constituent may be used gelling it like the after-mentioned.

[0053](2) As for an electrolysis solution electrolysis solution, it is preferred to comprise an electrolyte, a solvent, and an additive. As an example of an electrolyte used for an electrolysis solution, they are I<sub>2</sub> and an iodide (). [ LiI and ] Metal iodides, such as NaI, KI, CsI, and CaI<sub>2</sub>, tetra alkylammonium iodide, Combination of the 4th class ammonium compound iodine salt, such as pyridinium iodide and imidazolium iodide, etc., Br<sub>2</sub> and a bromide () [ LiBr, NaBr, KBr, CsBr and ] Metal bromides, such as CaBr<sub>2</sub>, a tetra alkylammonium star s picture, Combination of the 4th class ammonium compound bromine salt, such as a pyridinium star s picture, etc., Sulfur

compounds, such as metal complexes, such as a ferrocyanic acid salt-ferricyanic acid salt and ferrocene ferricinium ion, sodium polysulfide, and alkyl thiol alkyl disulfide, viologen coloring matter, hydroquinone quinone, etc. are mentioned. Especially, an electrolyte which combined the 4th class ammonium compound iodine salt, such as  $I_2$ ,  $Iil$  or pyridinium iodide, and imidazolium iodide, is preferred. An electrolyte may be mixed and used.

[0054] Electrolytic concentration in an electrolysis solution is 0.1-10M preferably, and is 0.2-4M more preferably. Addition concentration of desirable iodine in a case of adding iodine to an electrolysis solution is 0.01-0.5M.

[0055] As for a solvent used for an electrolysis solution, it is desirable for a dielectric constant to be high in improving ion mobility low, and for viscosity to be a compound which improves effective-carriers concentration and can reveal outstanding ion conductivity. As an example of such a solvent, carbonate compounds, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, Heterocyclic compounds, such as 3-methyl-2-oxazolidinone, dioxane, Ether compounds, such as diethylether, ethylene glycol dialkyl ether, Propylene glycol dialkyl ether, polyethylene-glycol dialkyl ether, Chain ether, such as polypropylene-glycol dialkyl ether, Methanol, ethanol, ethylene glycol monoalkyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, polyethylene-glycol monoalkyl ether, Alcohols, such as polypropylene-glycol monoalkyl ether, Ethylene glycol, propylene glycol, a polyethylene glycol, Aprotic polar substances, such as nitril compounds, such as a polyhydric alcohol class of a polypropylene glycol, glycerin, etc., acetonitrile, guru taro dinitrile, methoxy acetonitrile, propionitrile, and benzonitrile, dimethyl sulfoxide, and sulfolane, water, etc. are mentioned. These solvents can also be mixed and used.

[0056] J. Am. Ceram. Soc. and 80 (12) tert-butylpyridine which is indicated to 3157-3171 (1997), It is preferred to add basic compounds, such as 2-picoline and a 2,6-lutidine, to an above-mentioned fused salt electrolyte constituent and an electrolysis solution. Desirable density ranges in a case of adding a basic compound to an electrolysis solution are 0.05-2M. As for a basic compound, when adding to a fused salt electrolyte constituent, it is preferred to have an ionic group. A mass ratio of a basic compound to the whole fused salt electrolyte constituent is one to 40 mass % preferably, and is five to 30 mass % more preferably.

[0057] (3) Gel electrolyte constituent"

In this invention, it can also be used with techniques, such as polymer addition, oil gelatinizing agent addition, a polymerization containing polyfunctional monomer, and crosslinking reaction of polymer, making an above-mentioned fused salt electrolyte constituent and an electrolysis solution able to gel (solidification). When gelling by polymer addition, it is "Polymer Electrolyte Reviews-1 and 2" (J. R. MacCallum and C. A. Vincent). [ jointly and ] Although a compound indicated to ELSEVIER APPLIED SCIENCE can be used, especially polyacrylonitrile and polyvinylidene fluoride can use it preferably. When gelling by oil gelatinizing agent addition, an industrial science magazine (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.), 46, 779 (1943), J. Am. Chem. Soc., 111, and 5542 (1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, and 1949 (1996), Although Chem. Lett., 1996, 885 and J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, and a compound indicated to 545 can be used, it is preferred to use a compound which has amide structure. An example to which an example which gelled an electrolysis solution gelled a fused salt electrolyte to JP,11-185863,A is indicated also to JP,2000-58140,A, and can also apply these to this invention.

[0058] When making it gel by crosslinking reaction of polymer, it is desirable to use together polymer and a cross linking agent containing a reactant group which can construct a bridge. in this case, a reactant group in which desirable bridge construction is possible -- an amino group and nitrogen-containing heterocycle (a pyridine ring.) Are an imidazole ring, a thiazole ring, an oxazole ring, a triazole ring, a morpholine ring, a piperidine ring, a piperazine ring, etc., and a desirable cross linking agent, as opposed to a nitrogen atom -- a reagent (alkyl halides.) of two or more organic functions in which an electrophilic reaction is possible It is aralkyl halide, sulfonic ester, acid anhydride, acid chloride, isocyanate compound, alpha, beta-unsaturation sulfonyl compound, alpha, beta-unsaturated carbonyl compound, alpha, and beta-unsaturated nitrile compound etc. A cross linking technique indicated to JP,2000-17076,A and 2000-86724 is also applicable.

[0059](4) In hole transporting material this invention, an organic solid hole transporting material, an inorganic solid hole transporting material, or material that combined these both can be used instead of ion-conductive electrolytes, such as fused salt.

[0060](a) As an example of an organic hole transporting material which can be preferably used in organic hole transporting material this invention, J. Hagen, et al., Synthetic Metal, 89, and 215-220 (1997), Nature, Vol.395, 8 Oct., and p583-585 (1998), WO97/10617, JP,59-194393,A, JP,5-234681,A, U.S. Pat. No. 4,923,774, JP,4-308688,A, U.S. Pat. No. 4,764,625, JP,3-269084,A, 4-129271, 4-175395, 4-264189, 4-290851, 4-364153, 5-25473, 5-239455, 5-320634, The triphenylene derivatives of a statement are mentioned to aromatic amine given in 6-1972, 7-138562, 7-252474, 11-144773, etc., JP,11-149821,A, 11-148067, 11-176489, etc. Adv. Mater., 9, No.7, and p557 (1997), Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, No.3, and p303-307 (1995), An oligo thiophene compound given in JACS, Vol.120, No.4, and p664-672 (1998) etc., K. Murakoshi, et al., polypyrrole given in Chem. Lett. p471 (1997), "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 1,2,3, 4" (NALWA work.) Polyacetylene given in WILEY publication and its derivative, poly (p-phenylene), and its derivative, Conductive polymers, such as poly (p-phenylenevinylene) and its derivative, poly thienylene vinylene and its derivative, a polythiophene and its derivative, poly aniline and its derivative, a polytoluidine, and its derivative, can also be used preferably.

[0061]As indicated to Nature, Vol.395, 8 Oct., and p583-585 (1998), In order to control a dopant level, a compound containing a cation radical like tris (4-bromophenyl) aminium hexachloro antimonate may be added to a hole transporting material. In order to perform potential control on the surface of an oxide semiconductor (compensation of a space charge layer), a salt like Li  $[(CF_3SO_2)_2N]$  may be added.

[0062](b) Being able to use a p type inorganic compound semiconductor as an inorganic hole transporting material inorganic matter hole transporting material, not less than 2 eV of the band gap is not less than 2.5 eV more preferably. Ionization potential of a p type inorganic compound semiconductor needs to be smaller than ionization potential of a coloring matter adsorption electrode, in order to return an electron hole of coloring matter. Although the desirable range of ionization potential of a p type inorganic compound semiconductor changes with coloring matter to be used, generally 4.5-5.5 eV is 4.7-5.3 eV more preferably. A desirable p type inorganic compound semiconductor is a compound semiconductor containing univalent copper, As the example, CuI, CuSCN, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In, Ga) Se<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuS, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, etc. are mentioned. Especially, CuI and CuSCN are preferred and CuI is the most preferred. As an example of other p type inorganic compound semiconductors, GaP, NiO, CoO, FeO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. are mentioned.

[0063](5) A formation charge transport layer of a charge transport layer can be formed with either of two kinds of methods. One pastes a counter electrode together previously on a photosensitive layer, and it is the method of putting a liquefied charge transport layer between the gap. Another is the method of giving a charge transport layer directly on a photosensitive layer, and a counter electrode will be given after that.

[0064]When putting a charge transport layer in the case of a former method, a vacuum process which uses a pressure lower than an ordinary pressure process or ordinary pressure using capillarity by immersion etc., and replaces the gaseous phase of a gap by the liquid phase can be used.

[0065]In a latter method, when using a wet charge transport layer, a counter electrode is usually given with un-drying, and a liquid leakage control measure of an edge part is taken. When using a gel electrolyte constituent, after applying this by a wet type, it may solidify by methods, such as a polymerization. Before solidification gives a counter electrode, it may be performed, or it may be performed behind. When forming a charge transport layer which consists of an electrolysis solution, a wet organicity hole transporting material, a gel electrolyte constituent, etc., a formation method of the above-mentioned semiconductor particle layer and same method can be used.

[0066]When using a solid electrolyte constituent and a solid hole transporting material, a charge

transport layer can be formed by dry membrane formation processing of a vacuum deposition method, a CVD method, etc., and a counter electrode can also be given after that. An organic hole transporting material can be introduced into an inside of an electrode with a vacuum deposition method, the cast method, the applying method, a spin coat method, dip coating, an electrolytic polymerization method, photoelectrical depolymerization method, etc. An inorganic solid compound can be introduced into an inside of an electrode by the cast method, the applying method, a spin coat method, dip coating, an electrolytic deposition method, an electroless deposition method, etc.

[0067](D) Like the above-mentioned conductive substrate, layer structure of a counter electrode conductive layer which consists of conductive materials may be sufficient as a counter electrode counter electrode, and it may comprise a counter electrode conductive layer and a supporting board. As an example of a conducting agent used for a counter electrode conductive layer, metal, carbon (platinum, gold, silver, copper, aluminum, magnesium, indium, etc.), conductive metallic oxide (an indium tin multiple oxide, fluoride dope tin oxide, etc.), etc. are mentioned. Also in this, platinum, gold, silver, copper, aluminum, and magnesium are preferred. A substrate used for a counter electrode is a glass substrate or a plastic plate preferably, can be applied or vapor-deposited and can use the above-mentioned conducting agent for this. Although thickness in particular of a counter electrode conductive layer is not restricted, they are 3 nm - 10 micrometers preferably. Surface resistance of a counter electrode conductive layer is so good that it is low, and below 50ohms / \*\* are below 20ohms / \*\* more preferably.

[0068] Since it may irradiate with light from both a conductive substrate, and both [ either or ], in order for light to reach a photosensitive layer, it is good if at least one side of a conductive substrate and a counter electrode is substantially transparent. It is preferred to make a conductive substrate transparent from a viewpoint of improvement in generation efficiency, and to enter light from the conductive substrate side. In this case, as for a counter electrode, it is preferred to have the character to reflect light. In order to obtain such character, glass which vapor-deposited metal or a conductive oxide, a plastic, or a metal thin film may be used as a counter electrode.

[0069] What is necessary is for a counter electrode to stick the conductive layer side of a substrate which applies, plates or vapor-deposits a conducting agent directly (PVD, CVD), or has a conductive layer, and just to install it on a charge transport layer. As well as a case of a conductive substrate when especially a counter electrode is transparent, it is preferred to use a metal lead in order to lower resistance of a counter electrode. A desirable mode of a metal lead is the same as a case of a conductive substrate.

[0070](E) In order to prevent other layer pair poles and a short circuit of a conductive substrate, it is preferred to paint a thin film layer of a precise semiconductor beforehand as an under coat between a conductive substrate and a photosensitive layer. A method of preventing a short circuit by this under coat is effective especially when using an electron transport material and a hole transporting material for a charge transport layer. An under coat consists of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  preferably, and consists of  $\text{TiO}_2$  still more preferably.

An under coat can be painted, for example on Electrochim. Acta, 40, and 643-652 (1995) by the spray pyrolysis method of a statement, a sputtering technique, etc. Thickness of an under coat is 5-1000 nm preferably, and is 10-500 nm more preferably.

[0071] Functional layers, such as a protective layer and an antireflection layer, may be provided between an outer surface of one side of a conductive substrate and a counter electrode, or both, a conductive layer, and substrates, or in the middle of a substrate. A formation method of these functional layers can be suitably chosen from the applying method, vacuum deposition, the sticking method, etc. according to the construction material.

[0072](F) an example of an internal structure of an optoelectric transducer -- as mentioned above, double an internal structure of an optoelectric transducer with the purpose, and various gestalten are possible for it. If it roughly divides into two, structure which can enter both sides to light, and a structure possible only from one side are possible. An example of an internal structure with a preferred optoelectric transducer of this invention is shown in above-

mentioned drawing 1 and drawing 2 - drawing 9.

[0073] Structure shown in drawing 2 makes the photosensitive layer 20 and the charge transport layer 30 intervene between the transparent conductive layer 10a and the transparent counter electrode conductive layer 40a, and is the structure where light enters from both sides.

Structure shown in drawing 3 forms the metal lead 11 in part on the transparent substrate 50a, forms the transparent conductive layer 10a on it, and forms the under coat 60, the photosensitive layer 20, the charge transport layer 30, and the counter electrode conductive layer 40 in this order, and also arranges the supporting board 50, and is the structure where light enters from the conductive layer side. On the supporting board 50, structure shown in drawing 4 has the conductive layer 10, and forms the photosensitive layer 20 via the under coat 60, The metal lead 11 side is carried out inside, the transparent substrate 50a which formed the charge transport layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40a, and formed the metal lead 11 in part is arranged, and it is the structure where light enters from the counter electrode side. Structure shown in drawing 5 is the structure where the under coat 60, the photosensitive layer 20, and the charge transport layer 30 are made to intervene among 1 set of thing which formed the metal lead 11 in part on the transparent substrate 50a, and also formed the transparent conductive layer 10a (or 40a), and light enters from both sides.

Structure shown in drawing 6 forms the transparent conductive layer 10a, the under coat 60, the photosensitive layer 20, the charge transport layer 30, and the counter electrode conductive layer 40 on the transparent substrate 50a, arranges the supporting board 50 on this, and is the structure where light enters from the conductive layer side. On the supporting board 50, structure shown in drawing 7 has the conductive layer 10, and forms the photosensitive layer 20 via the under coat 60, and also forms the charge transport layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40a, arranges the transparent substrate 50a on this, and is the structure where light enters from the counter electrode side. On the transparent substrate 50a, structure shown in drawing 8 has the transparent conductive layer 10a, and forms the photosensitive layer 20 via the under coat 60, and also forms the charge transport layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40a, arranges the transparent substrate 50a on this, and is the structure where light enters from both sides. Structure shown in drawing 9 forms the conductive layer 10 on the supporting board 50, and forms the photosensitive layer 20 via the under coat 60, and also forms the solid charge transport layer 30, has the counter electrode conductive layer 40 or the metal lead 11 in part on this, and is the structure where light enters from the counter electrode side.

[0074][3] Make it make a photoelectric cell of photoelectric cell this invention work with external load to an optoelectric transducer of above-mentioned this invention. A case where call a photoelectrochemical cell especially a case where a charge transporting material mainly consists of ion transport material among photoelectric cells, and power generation by sunlight is made into a key objective is called a solar cell.

[0075] As for the side of a photoelectric cell, in order to prevent degradation of a structure and vaporization of contents, sealing with polymer, adhesives, etc. is preferred. The external circuit itself connected to a conductive substrate and a counter electrode via a lead may be publicly known.

[0076] When applying an optoelectric transducer of this invention to a solar cell, structure inside the cell is also the same as structure of an optoelectric transducer fundamentally mentioned above. The dye sensitizing type solar cell using an optoelectric transducer of this invention can take the fundamentally same modular structure as the conventional solar cell module. Although a cell is constituted on supporting boards, such as metal and ceramics, a solar cell module generally covers an it top with filling resin, cover glass, etc. and structure of incorporating light from an opposite hand of a supporting board is taken, It is also possible to consider it as structure of using transparent materials, such as tempered glass, for a supporting board, constituting a cell and incorporating light from the transparent supporting board side on it. A modular structure specifically called a super straight type, a substrate type, and a potting type, A substrate integral-type modular structure etc. which are used with an amorphous-silicon solar cell etc. are known, and a dye sensitizing type solar cell using an optoelectric transducer

of this invention can also choose a modular structure suitably with the purpose of use, a service space, and environment. Specifically, it is preferred to consider it as structure of a statement or a mode at Japanese Patent Application No. No. 8457 [ 11 to ], JP,2000-268892,A, etc.

[0077]

[Example]Although the following examples explain this invention still in detail, this invention is not limited to them.

[0078]1. As shown in the preparation table 1 of titanium oxide particulate dispersion liquid, the compound of niobium and tantalum was added to the water 360g, respectively, 23 g of diethanolamine was added to these, respectively, and it mixed. Into each mixed liquor, at 25 \*\*, it added at a stretch and 56.8 g of alt.titanic acid tetraisopropyl (made by Wako Pure Chem) was agitated for 1 hour, respectively. Subsequently, each liquid was heated at 80 \*\*, it agitated for 6 hours, and the uniform solution was obtained. Next, 50 ml of each solution was put into the autoclave made from stainless steel, respectively, and after agitating for 16 hours, 240 \*\* of obtained titanium oxide dispersed matters were centrifuged for 30 minutes by 15000 rotations. After removing a supernatant fluid by a decantation, 0.3g of polyethylene glycols (the molecular weight 20000, the Wako Pure Chem make) and the water 11g were added to each dispersed matter, and it dissolved in it. The dispersion liquid B-1 to B-8 which add 1g of ethanol and 0.4 ml of concentrated nitric acid to each, and furthermore contain the titanium oxide particles of this invention in it were prepared. The solid content of B-1 to B-8 was 14 mass %.

[0079]The titanium oxide particulate dispersion liquid A for comparison was prepared like (1) except having removed addition of the compound of niobium and tantalum. The solid content of A was 14 mass %.

[0080]The mean particle diameter of the titanium oxide particles for comparison for which it asked with the X-ray diffraction method was 18 nm. A and B-1 to B-8 were diluted with a lot of water, and the turbidity at 400 nm and 500 nm was measured. Since the turbidity of the result A and the titanium oxide dispersion liquid of B-1 to B-8 was almost equal, it was presumed also about the mean particle diameter of the titanium oxide particles of B-1 to B-8 that it was around 18 nm.

[0081]

[Table 1]

酸化チタン微 粒子分散液	添加物	添加量 (対Tiモル%)
A	—	—
B-1	Nb(OEt)5	0.03
B-2	Nb(OEt)5	0.1
B-3	Nb(OEt)5	0.3
B-4	Nb(OEt)5	1
B-5	Ta(OEt)5	0.03
B-6	Ta(OEt)5	0.1
B-7	Ta(OEt)5	0.3
B-8	Ta(OEt)5	1

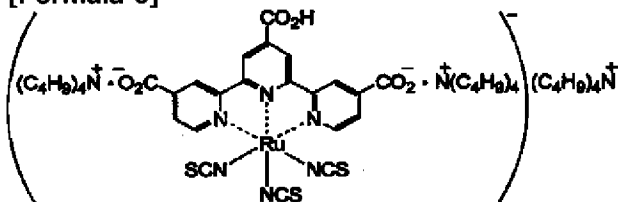
[0082]2. The transparent conductive glass (the Nippon Sheet Glass make and surface resistance are about 10 ohm/cm<sup>2</sup>) which coated the tin oxide which doped the production fluoride of the coloring matter adsorption titanium oxide electrode was prepared, and the dispersion liquid A obtained at the electric conduction side side and B-1 to B-8 were applied using the doctor blade, respectively. After drying at 25 \*\* for 1 hour, it heat-treated for 30 minutes at 470 \*\* using the electric furnace (Yamato Scientific muffle furnace FP-32 type).



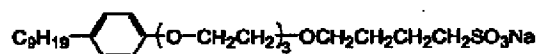
Each spreading weight measured after heat-treatment was 16 g/m<sup>2</sup>. Next, it was immersed in following coloring matter (B) 0.3 millimol /l, and the adsorption liquid containing 3% of a surface-active agent (W) for 5 hours. immersion -- as the solvent of adsorption liquid -- ethanol: -- t-butanol: -- it carried out by 45 ° of solution temperature using the mixed solvent which consists of acetonitrile =1:1:2 (volume ratio). Subsequently, the titanium oxide electrode to which coloring matter stuck was washed one by one by ethanol and acetonitrile.

[0083]

[Formula 3]



色素 (B)



界面活性剤 (W)

[0084]3. The coloring matter adsorption titanium oxide electrode substrate (2 cm x 2 cm) which is the production \*\*\*\* of an optoelectric transducer, and was made and produced was piled up with the platinum vacuum evaporation glass of the same size as this (refer to drawing 10). next -- using capillarity for the crevice between both glass -- an electrolysis solution (iodination 1,3-dimethyl imidazolium (0.65 mol/(l.)) The methoxy acetonitrile fluid of iodine (0.05 mol/(l.)) and t-butylpyridine (0.1 mol/(l.)) was infiltrated, it introduced into the electrode, and the optoelectric transducer C-1 to C-9 shown in Table 2 was obtained.

[0085]The optoelectric transducer by which the electrically conductive glass 1 (that by which the conductive layer 3 was \*\*\*\*(ed) on the glass 2), the coloring matter adsorption titanium oxide electrode 4, the charge transport layer 5, the platinum layer 6, and the glass 7 as shown in drawing 10 were laminated in order by the above was obtained.

[0086]4. Imitation sunlight was generated by letting a spectrum filter (AM1.5 by Oriel) pass for the light of the xenon lamp (made by USHIO) of the measurement 500W of photoelectric conversion efficiency. This luminous intensity was 110 mW/cm<sup>2</sup> in the vertical plane. Silver paste was applied to the end of the electrically conductive glass of each optoelectric transducer C-1 to C-9, it was considered as the negative electrode, and this negative electrode and platinum vacuum evaporation glass (anode) were connected to the current potential measuring device (case rhe SMU238 type). Irradiating each optoelectric transducer with imitation sunlight vertically, the current potential characteristic was measured and photoelectric conversion efficiency was searched for. The conversion efficiency of each optoelectric transducer is shown in Table 2.

[0087]

[Table 2]

光電變換 素子	分散液	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	形状因子	変換効率 (%)	
C-1	A	11.6	0.65	0.63	4.3	比較例
C-2	B-1	12.8	0.65	0.64	4.8	本發明
C-3	B-2	13.1	0.66	0.63	5.0	本發明
C-4	B-3	13.2	0.66	0.63	5.0	本發明
C-5	B-4	13.0	0.65	0.64	4.9	本發明
C-6	B-5	13.2	0.65	0.64	5.0	本發明
C-7	B-6	13.7	0.66	0.64	5.3	本發明
C-8	B-7	13.6	0.66	0.64	5.2	本發明
C-9	B-8	13.3	0.65	0.64	5.0	本發明

[0088]The optoelectric transducer (C-2 to C-9) using the titanium oxide particles of this invention is understood that a short-circuit current is high compared with the optoelectric transducer for comparison (C-1), and conversion efficiency is high as a result as shown in Table 2. Especially C-7 to C-8 that carried out the impurity dope using the alkoxide of tantalum especially has high conversion efficiency.

[0089]

[Effect of the Invention]According to [ above-mentioned passage ] the manufacturing method of this invention, the dye sensitizing optoelectric transducer excellent in conversion efficiency can be obtained by adding niobium or tantalum as a dopant to titanium oxide particles.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-252624  
(P2003-252624A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	Z 4 G 0 4 7
H 0 1 L 31/04		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 M 14/00		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-52107(P2002-52107)

(22) 出願日 平成14年2月27日 (2002.2.27)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 塚原 次郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

Fターム(参考) 4G047 CA05 CB05 CC01 CC03  
5F051 AA07 AA14 AA16 AA20 CB13  
FA03 FA06 GA03  
5H032 AA06 AS06 AS16 EE02 EE16  
EE18

(54) 【発明の名称】 酸化チタン微粒子の作製方法及び光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 色素増感光電変換素子に用いる酸化チタン微粒子の作製方法、及びこの酸化チタン微粒子を用いた変換効率に優れた光電変換素子を提供する。

【解決手段】 ドーパントとしてニオブ又はタンタルを添加することを特徴とする酸化チタン微粒子を作製する方法、及びこの方法により作製した酸化チタン微粒子を半導体微粒子として感光層に使用することを特徴とする光電変換素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタン微粒子を作製する方法であって、ドーパントとしてニオブ又はタンタルを添加することを特徴とする酸化チタン微粒子の作製方法。

【請求項2】 色素が吸着した半導体微粒子を含有する感光層と導電性支持体とを有する光電変換素子であって、前記半導体微粒子として請求項1に記載の方法により作製した酸化チタン微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感光性半導体微粒子として使用する酸化チタン微粒子の作製方法、及びこの酸化チタン微粒子を用いた色素増感光電変換素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光電変換素子は各種の光センサー、複写機、光発電装置等に用いられている。光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、これらを組み合わせたもの等があり、様々な方式が実用化されている。ここで、酸化チタンはn型半導体として知られており、光などを受けることで電子を放出する特性を利用して光触媒等に広く用いられている。また感光性半導体である特性を利用して光電変換素子の材料としても検討されている。

【0003】米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、世界特許98/50393号、特開平7-249790号及び特表平10-504521号には、色素によって増感した半導体微粒子を用いた光電変換素子（以下、「色素増感光電変換素子」と略す）並びにこれを作製するための材料及び製造技術が開示されている。色素増感光電変換素子の利点は、二酸化チタン等の安価な酸化物半導体を高純度に精製することなく用いることができるため比較的安価に製造できる点にある。

【0004】酸化チタン微粒子の作製には通常ゾルゲル法が好ましく用いられる。ゾルゲル法は当該分野において広く知られた微粒子合成法であり、例えばバーンサイドらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419～2425頁等に詳しく記載されている。ゾルゲル法で作製された酸化チタン微粒子を色素増感光電変換素子に応用した例としては、ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157～3171頁（1997年）に記載のバルベらの報告が挙げられる。しかしながら、このような光電変換素子は作製したすべての素子について常に変換効率が高いとは限らず、なお一層の変換効率向上が望まれていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、色素増感光電変換素子に用いる酸化チタン微粒子の作製方

法、及びこの酸化チタン微粒子を用いた変換効率に優れた光電変換素子を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは下記の(1)～(6)により短絡電流が増大し、変換効率に優れた色素増感光電変換素子が得られることを発見し、本発明に想到した。

(1)ニオブ又はタンタルをドーパントとして添加することを特徴とする酸化チタン微粒子の作製方法。

10 (2)チタンアルコキシドの加水分解による酸化チタン微粒子の作製方法であって、加水分解の際にニオブ又はタンタルの化合物を作用させることによりドーパントを添加することを特徴とする(1)の酸化チタン微粒子の作製方法。

(3)ニオブ又はタンタルの化合物がニオブ又はタンタルのアルコキシドであることを特徴とする(2)の酸化チタン微粒子の作製方法。

20 (4)チタンアルコキシドの加水分解触媒としてアミンを用いることを特徴とする(2)～(4)の酸化チタン微粒子の作製方法。

(5)酸化チタン前駆体及び／又は酸化チタン前駆体と配位子とにより形成された錯体と水とを含有する混合物を圧力容器内で150～300℃に加熱する工程を含むことを特徴とする(2)～(5)の酸化チタン微粒子の作製方法。

(6)酸化チタン前駆体としてハロゲン化チタン又はオルトチタン酸エステルを用いることを特徴とする(5)の酸化チタン微粒子の作製方法。

30 (7)色素が吸着した半導体微粒子を含有する感光層と導電性支持体とを有する光電変換素子であって、上記半導体微粒子を含有する感光層に(1)～(6)の方法で作製された酸化チタン微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子。

## 【0007】

【発明の実施の形態】[1] ドーパント添加酸化チタン微粒子の作製法

酸化チタン微粒子の作製法は火焰分解法、加水分解法等が知られている。ドーパントとしてニオブ又はタンタル添加した酸化チタン微粒子を作製するには、上記のいずれの方法を適用してもよいが、反応速度を制御しやすい加水分解法が最も適している。加水分解法はゾルゲル法とも呼ばれ、酸化チタン前駆体を液相で水と反応させる方法である。通常、(1)酸化チタン前駆体と水との混合工程、(2)加熱工程、及び(3)後処理工程から成る。加水分解法によりニオブ又はタンタルを添加（ドーブ）した酸化チタンを合成する場合には、混合工程又は加熱工程においてニオブ又はタンタルの化合物を加えるのが好ましい。

【0008】(1) 酸化チタン前駆体と水との混合工程  
酸化チタン前駆体は加水分解により酸化チタンを生ずるものであり、例えばハロゲン化チタン（三塩化チタン、

四塩化チタン等)、オルトチタン酸エステル(オルトチタン酸メチル、オルトチタン酸エチル、オルトチタン酸イソプロピル、オルトチタン酸ブチル等)等が挙げられる。これらのうち特にオルトチタン酸エステルが好ましい。これらの前駆体は加水分解に先だって各種の配位子(例えばアセチルアセトン、アミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、その他のアミン、ピリジンカルボン酸、酒石酸、シュウ酸、乳酸、グリコール酸、その他のヒドロキシカルボン酸等)を添加し、錯体を形成してもよい。一般に錯体の加水分解速度は遅く、ドーパントを取り込み易いので好ましい。特にアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン等のアミン類を添加することが好ましい。

【0009】酸化チタン前駆体及び/又は酸化チタン前駆体と配位子とにより形成された錯体と水との混合方法は特に制限はない。例えば、酸化チタン前駆体及び/又は酸化チタン前駆体と配位子とにより形成された錯体を水中に一気に加える方法、酸化チタン前駆体及び/又は酸化チタン前駆体と配位子とにより形成された錯体を水中に滴下する方法等が一般的である。この他、酸化チタン前駆体及び/又は酸化チタン前駆体と配位子とにより形成された錯体を含む非水溶液を密閉した容器に封入し、気相から水分を供給する方法でもよい。また、上記配位子を含む水溶液中に酸化チタン前駆体を加える方法も好ましい。混合の際の温度は特に制限されないが、通常5~50℃である。

【0010】本発明の酸化チタン微粒子の作製方法は、混合工程又は後述する加熱工程においてドーパント添加を目的としてニオブ又はタンタルの化合物を添加する。ニオブ又はタンタルの化合物の好ましい例としては、ニオブ又はタンタルのハロゲン化物(例えば塩化ニオブ、臭化ニオブ、塩化タンタル、臭化タンタル等)、ニオブ又はタンタルのアルコキシド(例えばメトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、ブトキシド等)等が挙げられる。このうち特にニオブ又はタンタルのアルコキシドが好ましい。ニオブ又はタンタルの化合物の添加量は全チタンに対し0.001~20モル%であり、好ましくは0.01~2モル%である。ニオブ又はタンタルの化合物は、酸化チタン前駆体及び/又は酸化チタン前駆体と配位子とにより形成された錯体とあらかじめ混合してから水中に添加してもよいし、別々に水中に添加してもよい。別々に添加する場合、ニオブ又はタンタルの化合物を酸化チタン前駆体及び/又は酸化チタン前駆体と配位子により形成された錯体よりも先に添加しても後から添加してもよい。

#### 【0011】(2) 加熱工程

上記混合工程によって得られた混合物を60~300℃の温度で加熱して加水分解する。加熱温度は常圧で行う場合50~100℃、好ましくは60~90℃であり、高圧で行う場

合100~400℃、好ましくは150~300℃である。常圧加熱と高圧加熱を組み合わせることも好ましい。この場合、順序として常圧加熱の後に高圧加熱を行うのが普通である。加熱時間は通常1~60時間であり、好ましくは3~48時間である。常圧加熱と高圧加熱を組み合わせる場合、常圧加熱時間は30分~12時間、好ましくは1~8時間であり、高圧加熱時間は1~48時間好ましくは3~36時間である。加熱の際、反応の促進又は抑制のための添加剤を加えてもよい。このような添加剤の例としては酸(例えば酢酸、硫酸、硝酸等)、アルカリ(例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリメチルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム等)、又は前述の配位子等が挙げられる。また、前述のニオブ又はタンタルの化合物をこの加熱工程で添加してもよい。

【0012】高圧加熱には圧力容器(例えばチタン製オートクレーブ、ステンレス製オートクレーブ、内壁がテフロン(登録商標)製のステンレス製オートクレーブ等)を用いる。オートクレーブは攪拌装置が付属しているものが好ましい。

【0013】加熱工程により酸化チタン微粒子の分散液が得られる。酸化チタン微粒子の粒径は加熱温度、加熱時間、添加剤の種類及び量等によって変化し、平均粒径は通常5~50 nmである。

【0014】酸化チタン微粒子の分散液を作製する方法の例としては、前述のゾルゲル法等で調製した分散液又はコロイド溶液をそのまま用いる方法、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法等が挙げられる。

【0015】酸化チタン微粒子の分散液に用いる分散媒は、水又は各種有機溶媒(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等)であってよい。分散する際に必要に応じてポリエチレングリコールのようなポリマー、界面活性剤、酸、キレート剤等を分散助剤として用いてもよい。ポリエチレングリコールの分子量を変えることで、分散液の粘度が調節でき、また剥がれにくい半導体微粒子層を形成することができるので、ポリエチレングリコールを添加することは好ましい。

#### 【0016】(3) 後処理

上記酸化チタン分散液を濃縮又は溶媒置換する。使用目的に応じて最終的に乾燥粉末、水分散液、水分散ペースト、有機溶媒分散液、有機溶媒分散ペースト等を調製する。濃縮の方法としては、静置又は遠心分離後デカンテーションによる方法、水の減圧留去による方法等がある。溶媒置換の方法は遠心分離、デカンテーション及び溶媒添加を繰り返す方法が一般的である。ペーストを得るための増粘剤としては各種のポリマー(例えばポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸及びその塩、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリルアミド等)、多糖類、ゼラチン、各種の低分子増粘

剤（シトロネロール、ネロール、テルピネオール等）等が好ましい。

【0017】水分散液、水分散ペースト、有機溶媒分散液、有機溶媒分散ペースト等における酸化チタンの含量は1～40質量%であり、5～30質量%が好ましい。

#### 【0018】[2] 光電変換素子

本発明の光電変換素子は、好ましくは図1に示すように、導電層10、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30、対極導電層40をこの順に積層してなり、感光層20を色素22によって増感した酸化チタン微粒子21と、酸化チタン微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する。感光層20中の電荷輸送材料23は通常、電荷輸送層30に用いる材料と同じものである。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10及び／又は対極導電層40の下地として基板50を設けてもよい。本発明では、導電層10及び任意に設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40及び任意に設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。

【0019】本発明においては感光層20は光散乱性の異なる複数の層から成る。なお、図1中の導電層10、対極導電層40及び基板50は、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a及び透明基板50aであってもよい。このような光電変換素子のうち、電気的工作（発電）をさせるために外部負荷に接続したものが光電池であり、光学的情報のセンシングを目的として作られたものが光センサーである。光電池のうち、電荷輸送材料23が主としてイオン輸送材料からなるものを特に光電気化学電池と呼び、また太陽光による発電を主目的とするものを太陽電池と呼ぶ。

#### 【0020】(A) 導電性支持体

導電性支持体は、(1)導電層の単層又は(2)導電層及び基板の2層からなる。強度や密封性が十分に保たれるような導電層を使用すれば、基板は必ずしも必要ではない。(1)の場合、導電層の材料としては、導電層として金属のように十分な強度が得られ、かつ導電性があるものを用いる。(2)の場合、感光層側に導電剤からなる導電層を有する基板を導電性支持体として使用することができる。好ましい導電剤の例としては金属（白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）が挙げられる。導電層の厚さは0.02～10 $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0021】導電性支持体の表面抵抗は低い程好ましい。この表面抵抗は好ましくは100 $\Omega/\square$ 以下であり、より好ましくは40 $\Omega/\square$ 以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常0.1 $\Omega/\square$ 程度である。

【0022】導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であるのが好ましく、70%以上が

特に好ましい。

【0023】透明導電性支持体としては、ガラス、プラスチック等からなる透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布、蒸着等により形成したものが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層をソーダ石灰フロートガラスからなる透明基板上に積層した導電性ガラスは低コストで好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子及び太陽電池を得るには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオタクチックポリステレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAr）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等が挙げられる。十分な透明性を確保するためには、導電性金属酸化物の塗布量はガラス又はプラスチックの基板1 $\text{m}^2$ 当たり0.01～100gとするのが好ましい。

【0024】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードはアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属からなるのが好ましく、特にアルミニウム又は銀からなるのが好ましい。透明基板上に金属リードを蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーピングした酸化スズ、又はITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置するのも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は好ましくは10%以内、より好ましくは1～5%とする。

#### 【0025】(B) 感光層

感光層において、酸化チタン微粒子はいわゆる感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い電子と正孔を生ずる。色素増感した酸化チタン微粒子では、光吸収及びこれによる電子及び正孔の発生は主として色素において起こり、酸化チタン微粒子はこの電子を受け取り伝達する役割を担う。酸化チタンは、光励起下で伝導体電子がキャリアーとなりアノード電流を与えるn型半導体である。

【0026】ニオブ又はタンタルをドーピングした酸化チタン微粒子を用いる本発明の光電変換素子は短絡電流が大きく、変換効率が高い。その原因は明らかではないが、少なくとも本発明の酸化チタン微粒子は5価のドーパント（ニオブ又はタンタル）を含むためキャリアー密度が高いものと推定され、キャリアー密度と短絡電流との間に関連があるものと考えられる。用いる酸化チタン全体に占める本発明の酸化チタン微粒子の含有率は30質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。

#### 【0027】(1) 半導体微粒子層

10

20

30

40

50

導電性支持体上に上記酸化チタン微粒子からなる半導体微粒子層を形成する際には、酸化チタン微粒子を含有する分散液又はコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法を用いるのが一般的である。光電変換素子の量産化、酸化チタン微粒子を含有する分散液又はコロイド溶液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮すると、湿式の製膜方法を用いるのが比較的望ましい。湿式の製膜方法としては塗布法及び印刷法が代表的である。

【0028】好ましい塗布方法の例としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が挙げられる。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。湿式印刷方法としては凸版、オフセット及びグラビアの三大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から液粘度やウェット厚さに応じて製膜方法を選択してよい。

【0029】半導体微粒子層は単層に限らず、粒径の異なる酸化チタン微粒子分散液を多層塗布したり、異なる種類の酸化チタン微粒子（或いは異なるバインダー、添加剤等）を含有する層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布では膜厚が不足する場合にも、多層塗布は有効である。

【0030】半導体微粒子の分散液の粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。分散液が高粘度（例えば0.01～500Poise）である場合はエクストルージョン法、キャスト法又はスクリーン印刷法を用いるのが好ましい。また低粘度（例えば0.1Poise以下）である場合は、均一な膜を形成するためにはスライドホッパー法、ワイヤーバー法又はスピン法を用いるのが好ましい。なお、塗布量がある程度多い場合は低粘度であってもエクストルージョン法による塗布が可能である。このように分散液の粘度、塗布量、支持体、塗布速度等に応じて適宜製膜方法を選択すればよい。

【0031】半導体微粒子層は単層に限定されず、粒径の違った酸化チタン微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる酸化チタン微粒子（或いは異なるバインダー、添加剤等）を含有する層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が足りない場合にも多層塗布は有効である。多層塗布にはエクストルージョン法及びスライドホッパー法が適している。多層塗布する場合は同時に多層を塗布してもよいし、数回から十数回、順次重ね塗りしてもよい。順次重ね塗りする際にはスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0032】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど、単位投影面積当たりの担持

色素量が増えるため光の捕獲率が上がるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。従って半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1～100 $\mu\text{m}$ である。本発明の光電変換素子を太陽電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは好ましくは1～30 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2～25 $\mu\text{m}$ である。導電性支持体1 $\text{m}^2$ 当たりの酸化チタン微粒子の塗布量は、好ましくは0.5～400g、より好ましくは5～100gである。

【0033】酸化チタン微粒子を導電性支持体上に塗布した後、酸化チタン微粒子同士を電子的に接触させるとともに塗膜強度や導電性支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。加熱処理における加熱温度は好ましくは40～700 $^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは100～600 $^{\circ}\text{C}$ である。また加熱時間は10分～10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い基板を用いる場合、高温処理は基板の劣化を招くため好ましくない。またコストの観点からもできる限り低温で加熱処理を行うのが好ましい。5nm以下の小さい酸化チタン微粒子や鉍酸等の存在下で加熱処理を行うと、加熱温度の低温化が可能となる。

【0034】加熱処理後、酸化チタン微粒子の表面積を増大させたり、酸化チタン微粒子近傍の純度を高め色素から酸化チタン微粒子への電子注入効率を高める目的で、米国特許5084365号に記載されているような四塩化チタン水溶液等を用いた化学メッキ処理や三塩化チタン水溶液等を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0035】半導体微粒子層は、多くの色素を吸着することができるように大きい表面積を有することが好ましい。半導体微粒子層を導電性支持体上に塗布した状態での表面積は投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、100倍以上であるのがより好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0036】(2)色素

感光層に用いる増感色素は、可視域や近赤外域に吸収特性を有し半導体を増感し得るものであれば特に限定されないが、金属錯体色素、メチン色素、ポルフィリン系色素及びフタロシアニン系色素が好ましく使用でき、中でも金属錯体色素が特に好ましい。フタロシアニン、ナフタロシアニン、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニン、テトラフェニルポルフィリンやテトラアザポルフィリン等のポルフィリン類、金属ポルフィリン、それらの誘導体等も用いることができる。色素レーザー用に用いられる色素類も本発明において使用できる。また、光電変換の波長域をできるだけ広くし、且つ変換効率を上げるために、二種類以上の色素を併用することができる。この場合、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように併用する色素とその割合を選ぶことができる。

【0037】色素は酸化チタン微粒子の表面に対して吸

10

20

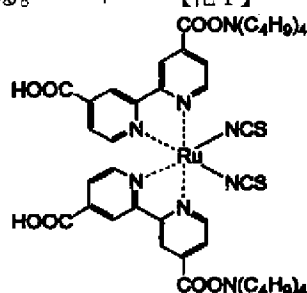
30

40

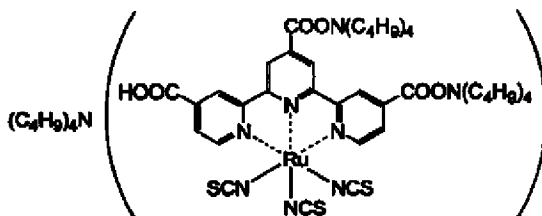
50

着能力の有る適当な結合基 (interlocking group) を有するのが好ましい。好ましい結合基の例としては、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基及び $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基のような酸性基、並びにオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及び $\alpha$ -ケトエノレートのような $\pi$ 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。中でも $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基及び $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基が特に好ましい。これらの結合基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。

D-1



D-2



#### 【0040】(b)メチン色素

好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素等のポリメチン色素である。好ましいポリメチン色素の例としては、特開平11-35836号、同11-158395号、同11-163378号、同11-214730号、同11-214731号、欧州特許892411号及び同911841号に記載の色素が挙げられる。これらのポリメチン色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー (F. M. Hamer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレティド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds - Cyanine Dyes and Related Compound

#### \* 【0038】(a)金属錯体色素

本発明で用いる金属錯体色素の金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素の例としては、米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、W098/50393号、特開2000-26487号等に記載のものが挙げられる。また、好ましい金属錯体色素の具体例としては、特開2001-320068号の段落番号0051~0057に記載のものが挙げられる。最も典型的な金属錯体色素としては、下記D-1及びD-2が挙げられる。

#### 【0039】

##### 【化1】

社、ニューヨーク、ロンドン (1977年刊)、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」, 2nd. Ed., vol. IV, part B, 第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社、ニューヨーク (1977刊)、英国特許第1,077,611号、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 第40巻、第3号、253~258頁、Dyes and Pigments, 第21巻、227~234頁、これらの引用文献等に記載されている。

#### 【0041】(3)酸化チタン微粒子への色素の吸着

酸化チタン微粒子に色素を吸着させる際には、色素の溶液中によく乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬する方法、又は色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の方法の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が利用可能である。浸漬法を用いる場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。後者の方法の場



合、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等が利用できる。また、インクジェット法等によって色素を画像状に塗布し、この画像そのものを光電変換素子とすることもできる。

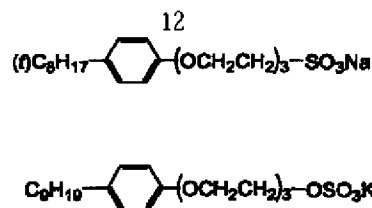
【0042】色素の溶液（吸着液）に用いる溶媒は、好ましくはアルコール類（メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等）、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）又はこれらの混合溶媒である。

【0043】色素の吸着量は、半導体微粒子層の単位面積（ $1\text{ m}^2$ ）当たり0.01~100mmolとするのが好ましい。また色素の酸化チタン微粒子に対する吸着量は、酸化チタン微粒子1g当たり0.01~1mmolであるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより酸化チタン微粒子の増感効果が十分に得られる。色素の吸着量が少なすぎると増感効果が不十分となり、色素の吸着量が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果が低減する。色素の吸着量を増やすためには、吸着前に酸化チタン微粒子を加熱処理するのが好ましい。酸化チタン微粒子表面に水が吸着するのを避けるために、加熱処理後には常温に戻さずに半導体微粒子層の温度が60~150℃の間で素早く色素の吸着を行うのが好ましい。

【0044】色素間の凝集等の相互作用を低減するために、界面活性剤としての性質を持つ無色の化合物を色素吸着液に添加し、酸化チタン微粒子に共吸着させてよい。このような無色の化合物の例としては、カルボキシル基やスルホ基を有するステロイド化合物（コル酸、デオキシコル酸、ケノデオキシコル酸、タウロデオキシコル酸等）や、下記のようなスルホン酸塩類等が挙げられる。

【0045】

【化2】



【0046】未吸着の色素は、吸着工程後、速やかに洗浄により除去するのが好ましい。洗浄は湿式洗浄槽中でアセトニトリル、アルコール系溶剤のような有機溶媒等を用いて行うのが好ましい。

【0047】色素を吸着した後、アミン類、4級アンモニウム塩、少なくとも1つのウレイド基を有するウレイド化合物、少なくとも1つのシリル基を有するシリル化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等を用いて酸化チタン微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類の例としてはピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。好ましい4級アンモニウム塩の例としてはテトラブチルアンモニウムヨージド、テトラヘキシルアンモニウムヨージド等が挙げられる。これらは有機溶媒に溶解して用いてもよく、液体の場合はそのまま用いてもよい。

【0048】(C)電荷輸送層

電荷輸送層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する。本発明で用いる電荷輸送材料は、(i)イオンが関わる電荷輸送材料であっても、(ii)固体中のキャリアー移動が関わる電荷輸送材料であってもよい。(i)イオンが関わる電荷輸送材料としては、酸化還元対イオンを含有する溶融塩電解質組成物、酸化還元対のイオンが溶解した溶液（電解液）、酸化還元対の溶液をポリマーマトリックスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質組成物、固体電解質組成物等が挙げられ、(ii)固体中のキャリアー移動が関わる電荷輸送材料としては、電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料等が挙げられる。これらの電荷輸送材料は複数併用してもよい。本発明では、電荷輸送層に溶融塩電解質組成物又はゲル電解質組成物を用いるのが好ましい。

【0049】(1)溶融塩電解質組成物

溶融塩電解質組成物は溶融塩を含む。溶融塩電解質組成物は常温で液体であるのが好ましい。主成分である溶融塩は室温において液状であるか、又は低融点の電解質であり、その一般的な例としてはW095/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁（1997年）等に記載のピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等が挙げられる。溶融塩の融点は50℃以下であるのが好ましく、25℃以下であるのが特に好ましい。溶融塩の具体例は特開2001-320068号の段落番号0066~0082に詳しく記載されている。

【0050】溶融塩は単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。また、LiI、NaI、KI、LiBF<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>COOLi、CF<sub>3</sub>COONa、LiSCN、NaSCN等のアルカリ金属塩を併

用することもできる。アルカリ金属塩の添加量は、組成物全体に対して2質量%以下であるのが好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。また、熔融塩電解質組成物に含まれるアニオンの50モル%以上がヨウ化物イオンであることが好ましい。

【0051】通常、熔融塩電解質組成物はヨウ素を含有する。ヨウ素の含有量は、熔融塩電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0052】熔融塩電解質組成物の揮発性は低いことが好ましく、溶媒を含まないことが好ましい。溶媒を添加する場合でも、溶媒の添加量は熔融塩電解質組成物全体に対して30質量%以下に留めることが好ましい。熔融塩電解質組成物は後述のようにゲル化して使用してもよい。

#### 【0053】(2)電解液

電解液は電解質、溶媒及び添加物から構成されることが好ましい。電解液に用いる電解質の例としては、 $I_2$ とヨウ化物( $LiI$ 、 $NaI$ 、 $KI$ 、 $CsI$ 、 $CaI_2$ 等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨードライド、ピリジニウムヨードライド、イミダゾリウムヨードライド等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩等)の組み合わせ、 $Br_2$ と臭化物( $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 $KBr$ 、 $CsBr$ 、 $CaBr_2$ 等の金属臭化物、テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の4級アンモニウム化合物臭素塩等)の組み合わせ、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオン等の金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノノーキノン等が挙げられる。中でも、 $I_2$ と $LiI$ 又はピリジニウムヨードライド、イミダゾリウムヨードライド等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。電解質は混合して用いてもよい。

【0054】電解液中の電解質濃度は好ましくは0.1~10Mであり、より好ましくは0.2~4Mである。また、電解液にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01~0.5Mである。

【0055】電解液に使用する溶媒は、粘度が低くイオン移動度を向上したり、若しくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、ジオキサソ、ジエチルエーテル等のエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアル

キルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質、水等が挙げられる。これらの溶媒は混合して用いることもできる。

【0056】また、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12) 3157-3171 (1997)に記載されているようなtert-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を前述の熔融塩電解質組成物や電解液に添加することが好ましい。塩基性化合物を電解液に添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05~2Mである。熔融塩電解質組成物に添加する場合、塩基性化合物はイオン性基を有することが好ましい。熔融塩電解質組成物全体に対する塩基性化合物の質量比は好ましくは1~40質量%であり、より好ましくは5~30質量%である。

#### 【0057】(3)ゲル電解質組成物

本発明では、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法により、前述の熔融塩電解質組成物や電解液をゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化する場合は、“Polymer Electrolyte Reviews-1及び2”(J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル及びポリフッ化ビニリデンが好ましく使用できる。オイルゲル化剤添加によりゲル化する場合は工業科学雑誌(J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.), 46, 779 (1943)、J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996)、Chem. Lett., 1996, 885、及びJ. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、アミド構造を有する化合物を使用するのが好ましい。電解液をゲル化した例は特開平11-185863号に、熔融塩電解質をゲル化した例は特開2000-58140号にも記載されており、これらも本発明に適用できる。

【0058】また、ポリマーの架橋反応によりゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマー及び架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、アミノ基、含窒素複素環(ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環等)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(ハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アラルキル類、スルホン酸エス

テル類、酸無水物、酸クロライド類、イソシアネート化合物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル化合物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル化合物等)である。特開2000-17076号及び同2000-86724号に記載されている架橋技術も適用できる。

#### 【0059】(4)正孔輸送材料

本発明では、熔融塩等のイオン伝導性電解質のかわりに、有機固体正孔輸送材料、無機固体正孔輸送材料、或いはこの両者を組み合わせた材料を使用することができる。

#### 【0060】(a)有機正孔輸送材料

本発明において好ましく使用できる有機正孔輸送材料の例としては、J. Hagen, et al., Synthetic Metal, 89, 215-220 (1997)、Nature, Vol.395, 8 Oct., p583-585 (1998)、W097/10617、特開昭59-194393号、特開平5-234681号、米国特許第4,923,774号、特開平4-308688号、米国特許第4,764,625号、特開平3-269084号、同4-129271号、同4-175395号、同4-264189号、同4-290851号、同4-364153号、同5-25473号、同5-239455号、同5-320634号、同6-1972号、同7-138562号、同7-252474号、同11-144773号等に記載の芳香族アミン類、特開平11-149821号、同11-148067号、同11-176489号等に記載のトリフェニレン誘導体類等が挙げられる。また、Adv. Mater., 9, No.7, p557 (1997)、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, No.3, p303-307 (1995)、JACS, Vol.120, No.4, p664-672 (1998)等に記載のオリゴチオフェン化合物、K. Murakoshi, et al., Chem. Lett. p471 (1997)に記載のポリピロール、“Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 1,2,3,4” (NALWA著、WILEY出版)に記載のポリアセチレン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレン)及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリトルイジン及びその誘導体等の導電性高分子も好ましく使用することができる。

【0061】Nature, Vol.395, 8 Oct., p583-585 (1998)に記載されているように、ドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-プロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を正孔輸送材料に添加してもよい。また、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うために $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ のような塩を添加してもよい。

#### 【0062】(b)無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としてはp型無機化合物半導体を用いることができ、そのバンドギャップは好ましくは2eV以上、より好ましくは2.5eV以上である。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは、色素の正孔を還元するためには色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型

無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なるが、一般に好ましくは4.5~5.5eV、より好ましくは4.7~5.3eVである。好ましいp型無機化合物半導体は1価の銅を含む化合物半導体であり、その例としてはCuI、CuSCN、CuInSe<sub>2</sub>、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>、CuGaSe<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O、CuS、CuGaS<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub>、CuAlSe<sub>2</sub>等が挙げられる。中でも、CuI及びCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。他のp型無機化合物半導体の例としては、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられる。

#### 10 【0063】(5)電荷輸送層の形成

電荷輸送層は2通りの方法のいずれかにより形成できる。1つは感光層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷輸送層を挟み込む方法である。もう1つは感光層上に直接電荷輸送層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0064】前者の方法の場合、電荷輸送層を挟み込む際には、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス又は常圧より低い圧力にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。

20 【0065】後者の方法において、湿式の電荷輸送層を用いる場合は、通常未乾燥のまま対極を付与しエッジ部の液漏洩防止措置を施す。またゲル電解質組成物を用いる場合には、これを湿式で塗布した後で重合等の方法により固体化してよい。固体化は対極を付与する前に行っても後に行ってもよい。電解液、湿式有機正孔輸送材料、ゲル電解質組成物等からなる電荷輸送層を形成する場合は、前述の半導体微粒子層の形成方法と同様の方法を利用できる。

30 【0066】固体電解質組成物や固体正孔輸送材料を用いる場合には、真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷輸送層を形成し、その後対極を付与することもできる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等により電極内部に導入することができる。無機固体化合物はキャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解析出法、無電解メッキ法等により電極内部に導入することができる。

#### 【0067】(D)対極

40 対極は前述の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電剤の例としては、金属(白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等)、炭素、導電性金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物、フッ素ドーパ酸化スズ等)等が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム及びマグネシウムが好ましい。対極に用いる基板は、好ましくはガラス基板又はプラスチック基板であり、これに上記の導電剤を塗布又は蒸着して用いることができる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、好ましくは3nm~10 $\mu\text{m}$ である。対極導電層

の表面抵抗は低い程よく、好ましくは $50\Omega/\square$ 以下、より好ましくは $20\Omega/\square$ 以下である。

【0068】導電性支持体と対極のいずれか一方又は両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であればよい。発電効率の向上の観点からは導電性支持体を透明にして光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合、対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような性質を得るためには、対極として金属又は導電性酸化物を蒸着したガラス又はプラスチック、或いは金属薄膜を使用してよい。

【0069】対極は電荷輸送層上に直接導電剤を塗布、メッキ又は蒸着（PVD、CVD）するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付けて設置すればよい。導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの好ましい態様は導電性支持体の場合と同じである。

#### 【0070】(E)その他の層

対極と導電性支持体の短絡を防止するため、導電性支持体と感光層の間には緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として予め塗設しておくことが好ましい。この下塗り層により短絡を防止する方法は、電荷輸送層に電子輸送材料や正孔輸送材料を用いる場合は特に有効である。下塗り層は好ましくは $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 又は $\text{Nb}_2\text{O}_5$ からなり、さらに好ましくは $\text{TiO}_2$ からなる。下塗り層は、例えばElectrochim. Acta, 40, 643-652 (1995)に記載のスプレーパイロリシス法や、スパッタ法等により塗設することができる。下塗り層の膜厚は好ましくは5～1000nmであり、より好ましくは10～500nmである。

【0071】また、導電性支持体と対極の一方又は両方の外側表面、導電層と基板の間又は基板の中間に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けてもよい。これらの機能性層の形成方法は、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法等から適宜選択できる。

#### 【0072】(F)光電変換素子の内部構造の具体例

上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。本発明の光電変換素子の好ましい内部構造の例を、前述の図1及び図2～図9に示す。

【0073】図2に示す構造は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と電荷輸送層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3に示す構造は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、その上に透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30及び対極導電層40をこの順で設け、更に支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4に示す構造は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60

を介して感光層20を設け、更に電荷輸送層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5に示す構造は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、更に透明導電層10a（又は40a）を設けたもの1組の間に下塗り層60、感光層20及び電荷輸送層30を介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。図6に示す構造は、透明基板50a上に透明導電層10a、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30及び対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造である。図7に示す構造は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に電荷輸送層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8に示す構造は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に電荷輸送層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9に示す構造は、支持基板50上に導電層10を設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に固体の電荷輸送層30を設け、この上に一部対極導電層40又は金属リード11を有するものであり、対極側から光が入射する構造となっている。

#### 【0074】[3]光電池

本発明の光電池は、上記本発明の光電変換素子に外部負荷で仕事をさせるようにしたものである。光電池のうち、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなる場合を特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。

【0075】光電池の側面は、構成物の劣化や内容物の揮散を防止するためにポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体及び対極にリードを介して接続する外部回路自体は公知のものでよい。

【0076】本発明の光電変換素子を太陽電池に適用する場合も、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。また、本発明の光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池等で用いられる基板一体型モジュール構造等が知られており、本発明の光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所

及び環境により、適宜モジュール構造を選択できる。具体的には、特願平11-8457号、特開2000-268892号等に記載の構造や態様とすることが好ましい。

#### 【0077】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0078】1. 酸化チタン微粒子分散液の調製

表1に示すようにニオブ及びタンタルの化合物をそれぞれ水360gに加え、これらにそれぞれジエタノールアミン23gを加えて混合した。各混合液に25℃でそれぞれオルトチタン酸テトライソプロピル（和光純薬製）56.8gを一気に添加し1時間攪拌した。次いで各液を80℃に加熱し、6時間攪拌して均一な溶液を得た。次に各溶液50mlをそれぞれステンレス製オートクレーブに入れ、240℃、16時間攪拌した後、得られた酸化チタン分散物を15000回転で30分間遠心分離した。デカンテーションにより上澄みを除いた後、各分散物にポリエチレングリコール（分子量20000、和光純薬製）0.3g及び水11gを加えて溶解した。さらにそれぞれにエタノール1g及び濃硝酸0.4mlを加えて本発明の酸化チタン微粒子を含む分散液B-1～B-8を調製した。B-1～B-8の固形分含有量は14質量%であった。

【0079】ニオブ及びタンタルの化合物の添加を除いた以外は(1)と同様にして比較用酸化チタン微粒子分散液Aを調製した。Aの固形分含有量は14質量%であった。

【0080】X線回折法により求めた比較用酸化チタン微粒子の平均粒径は18nmであった。またA及びB-1～B-8を大量の水で希釈し、400nm及び500nmにおける濁度を測定した。その結果A及びB-1～B-8の酸化チタン分散液の濁度がほぼ等しかったことから、B-1～B-8の酸化チタン微粒子の平均粒径についても18nm前後であると推定した。

#### 【0081】

【表1】

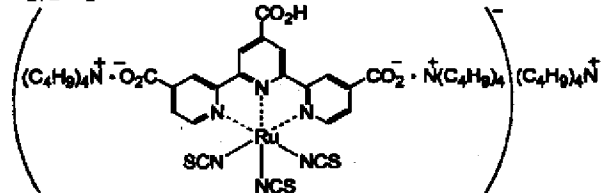
酸化チタン微粒子分散液	添加物	添加量 (対Tiモル%)
A	—	—
B-1	Nb(OEt)5	0.03
B-2	Nb(OEt)5	0.1
B-3	Nb(OEt)5	0.3
B-4	Nb(OEt)5	1
B-5	Ta(OEt)5	0.03
B-6	Ta(OEt)5	0.1
B-7	Ta(OEt)5	0.3
B-8	Ta(OEt)5	1

#### 【0082】2. 色素吸着酸化チタン電極の作製

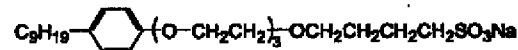
フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス（日本板硝子製、表面抵抗は約 $10\Omega/\text{cm}^2$ ）を用意し、その導電面側に得られた分散液A及びB-1～B-8をドクターブレードを用いてそれぞれ塗布した。25℃で1時間乾燥した後、電気炉（ヤマト科学製マッフル炉FP-32型）を用いて470℃で30分間加熱処理した。加熱処理後に測定した塗布重量はいずれも $16\text{g}/\text{m}^2$ であった。次に下記の色素(B)0.3ミリモル/l、及び界面活性剤(W)3%を含む吸着液に5時間浸漬した。浸漬は吸着液の溶媒としてエタノール：t-ブタノール：アセトニトリル＝1：1：2（体積比）からなる混合溶媒を用い、液温45℃で行った。次いで色素の吸着した酸化チタン電極をエタノール及びアセトニトリルで順次洗浄した。

#### 【0083】

#### 【化3】



色素 (B)



界面活性剤 (W)

#### 【0084】3. 光電変換素子の作製

上述のようにして作製した色素吸着酸化チタン電極基板（2cm×2cm）をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた（図10参照）。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液（ヨウ化1, 3-ジメチルイミダゾリウム（0.65モル/l）、ヨウ素（0.05モル/l）及びt-ブチルピリジン（0.1モル/l）のメトキシアセトニトリル溶液）をしみこませて電極中に導入し、表2に示す光電変換素子C-1～C-9を得た。

【0085】以上により、図10に示すような、導電性ガラス1（ガラス2上に導電層3が設けられたもの）、色素吸着酸化チタン電極4、電荷輸送層5、白金層6及びガラス7が順に積層された光電変換素子を得た。

#### 【0086】4. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ製）の光を分光フィルター（Oriental社製AM1.5）を通すことにより模擬太陽光を発生させた。この光の強度は垂直面において $110\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。各光電変換素子C-1～C-9の導電性ガラスの端部に銀ペーストを塗布して負極とし、この負極と白金蒸着ガラス（正極）を電流電圧測定装置（ケースレーSMU238型）に接続した。各光電変換素子に模擬太陽光を垂直に照射しながら電流電圧特性を測定し光電変換効率を求めた。表2に各光電変換素子の変換効率を示す。

【0087】

\* \* 【表2】

光電変換素子	分散液	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	形状因子	変換効率 (%)	
C-1	A	11.6	0.65	0.63	4.3	比較例
C-2	B-1	12.8	0.65	0.64	4.8	本発明
C-3	B-2	13.1	0.66	0.63	5.0	本発明
C-4	B-3	13.2	0.66	0.63	5.0	本発明
C-5	B-4	13.0	0.65	0.64	4.9	本発明
C-6	B-5	13.2	0.65	0.64	5.0	本発明
C-7	B-6	13.7	0.66	0.64	5.3	本発明
C-8	B-7	13.6	0.66	0.64	5.2	本発明
C-9	B-8	13.3	0.65	0.64	5.0	本発明

【0088】表2に示した通り、本発明の酸化チタン微粒子を用いた光電変換素子(C-2~C-9)は比較用光電変換素子(C-1)に比べて短絡電流が高く、その結果、変換効率が高いことがわかる。中でもタンタルのアルコキシドを用いて不純物ドーピングしたC-7~C-8は特に変換効率が高い。

【0089】

【発明の効果】上記の通り、本発明の作製方法によれば、酸化チタン微粒子にドーパントとしてニオブ又はタンタルを添加することにより、変換効率に優れた色素増感光電変換素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図2】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図3】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図4】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図6】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図7】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図8】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す※

※部分断面図である。

【図9】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図10】 実施例で作製した光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

20 【符号の説明】

10・・・導電層

10a・・・透明導電層

11・・・金属リード

20・・・感光層

21・・・酸化チタン微粒子

22・・・色素

23・・・電荷輸送材料

30・・・電荷輸送層

40・・・対極導電層

30 40a・・・透明対極導電層

50・・・基板

50a・・・透明基板

60・・・下塗り層

1・・・導電性ガラス

2・・・ガラス

3・・・導電層

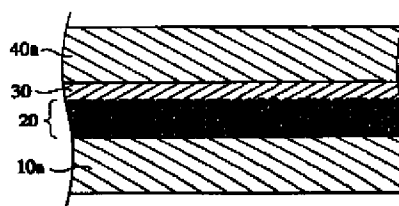
4・・・色素吸着酸化チタン層

5・・・電荷輸送層

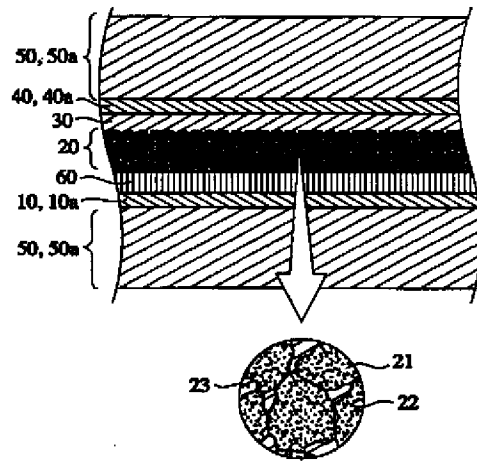
6・・・白金層

40 7・・・ガラス

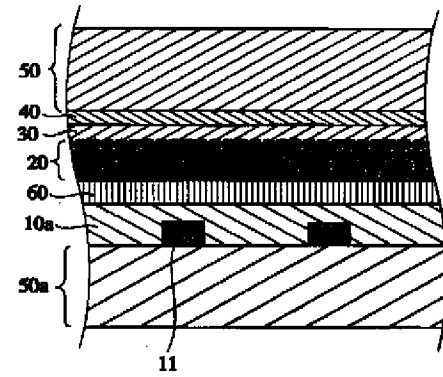
【図2】



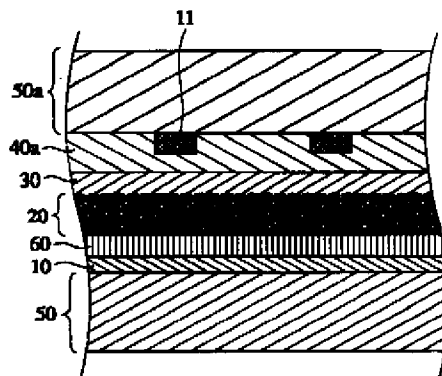
【図1】



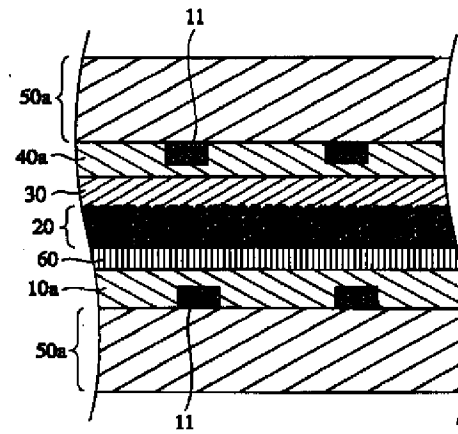
【図3】



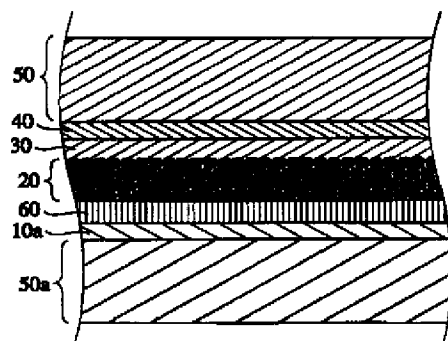
【図4】



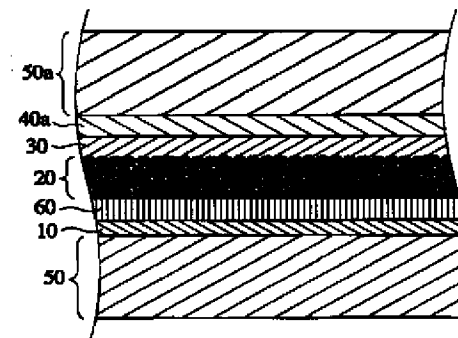
【図5】



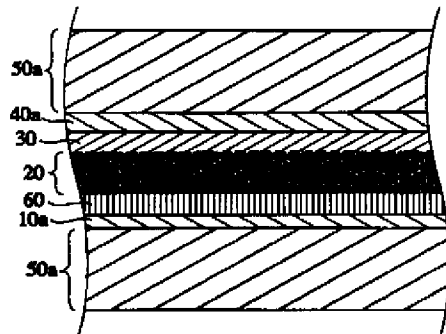
【図6】



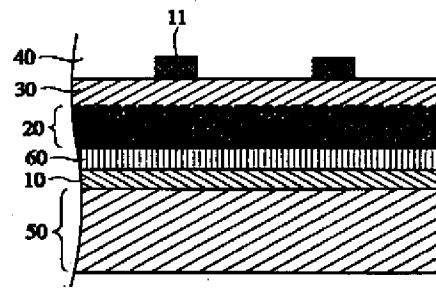
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

